



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Produção e Caracterização de Biocombustíveis por
Craqueamento de Óleos Vegetais via Catálise com
Bauxita**

Cinara Machado Rodrigues do Prado

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia
2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Produção e Caracterização de Biocombustíveis por
Craqueamento de Óleos Vegetais via Catálise com
Bauxita**

Cinara Machado Rodrigues do Prado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia
2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(GPT/BC/UFG)

Prado, Cinara Machado Rodrigues do.
P896p **Produção e caracterização de biocombustíveis por**
craqueamento de óleos vegetais via catálise com
bauxita [manuscrito] / Cinara Machado Rodrigues do
Prado – 2009.
xv, 137 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Goiás,
Instituto de Química, 2009.

Bibliografia: f.123-136.

Inclui lista de figuras, tabelas, abreviaturas e siglas.

1. Bauxita – Craqueamento 2. Biocombustíveis I.
Antoniosi Filho, Nelson Roberto. II. Universidade
Federal de Goiás, Instituto de Química. III. Título.

CDU: 666.762.12:542.92

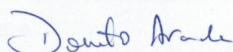
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química,
apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em
06/08/2009.

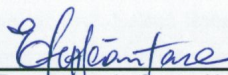
Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho – IQ/UFG



Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda – UFRJ



Prof. Dr. Edésio Fernandes da Costa Alcântara – IQ/UFG

*Este trabalho é dedicado a Nêlio Fleury Filho,
por toda minha admiração por ti.*

*Este trabalho é dedicado a Nélio Fleury Filho,
por toda minha admiração por ti.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar a vida com saúde, amor e tantos momentos de felicidade.

Agradeço em especial aos meus pais, Lúcia e Rubens, pelo amor, incentivo e apoio incondicional dispensado em todos os momentos da minha vida. E aos meus queridos irmãos, Edi e Rubinho, pela nossa união, amor e amizade.

Ao meu querido namorado, Nélio, pelo seu amor, carinho, paciência e por sempre ter me ajudado na minha vida profissional.

Em especial ao Prof. Nelson Roberto Antoniosi Filho, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por ter me ajudado no início do mestrado a retornar para o Lames e para a área de pesquisa que eu adoro, e ter acreditado em mim, e também pela sua amizade, pelos ensinamentos, pela confiança e oportunidade de crescimento profissional.

Aos colegas do Laboratório, pelo apoio, amizade e companheirismo, a todos aqueles que passaram e aos que continuam presentes: Aline, Carol, Carlos, Daniela, Divina, Enikson, Emiret, Francine, Isabel, Marcos, Mislene, Pedro, Ricardo, Renan, Roldão e Rodrigo.

Em especial, a Isabel, por nossa amizade ter crescido durante esses dois anos e irá durar para todo sempre, e por ter me incentivado e também me orientado neste trabalho, sempre tendo tempo para me ouvir e me dando valiosos conselhos. Te adoro !!!!

A minha querida e grande amiga Prof. Gizelda, por todos esses anos de ensinamentos e por ser um exemplo de vida, sua alegria contagia a todos que estão a sua volta. Obrigada por tudo Giza!!!

A Dani, por nossa amizade, pelas conversas, pelo incentivo, pela disposição em me ajudar. Valeu, Dani!!!

Ao Pedro e Rodrigo, pela ajuda nos resultados da análise térmica, e pelas conversas, pelos momentos de descontração e pela nossa amizade.

A Prof. Inês, pela amizade, incentivos e discussões sobre o trabalho.

A Prof^a Gizelda e ao Prof. Edésio, pelas valiosas contribuições apresentadas no exame de qualificação.

A banca julgadora desse trabalho por aceitar o convite disponibilizando o seu tempo para colaborar com meu trabalho

Aos meus amigos, Carlos, Fernando e Carlos Brait por ter me ajudado nas técnicas de caracterização das bauxitas, pela paciência, contribuição e discussões sobre o trabalho e por vocês serem tão legais comigo. Obrigada!!!!

A Rosângela e Marlene, pela amizade e pelos momentos de descontração.

A Mineração Curimbaba pelo fornecimento das bauxitas, em especial ao Nelson e Tadeu pela atenção e parceria.

A CAPES pela concessão de bolsa de estudo, ao MTC-FINEP e a FUNAPE, respectivamente, pela concessão e gestão de recursos financeiros necessários para execução do trabalho.

A todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para elaboração desse trabalho, os meus sinceros carinho e agradecimentos.

"A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda a arte e ciências verdadeiras."

"Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário."

"O mais incompreensível do mundo é que ele seja compreensível."

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Petróleo e Derivados	5
1.1.1. Gasolina	6
1.1.2. Óleo Diesel	7

1.1.3. Aspecto Ambiental	9
1.2. Biocombustível	11
1.3. Matérias-Primas para Produção de Biocombustível	15
1.4. Processos de Obtenção de Biocombustíveis	17
1.4.1. Microemulsão	17
1.4.2. Transesterificação	18
1.4.3. Esterificação	20
1.4.4. Craqueamento	21
1.4.4.1. Craqueamento Térmico	23
1.4.4.2. Craqueamento Termo-Catalítico	25
1.4.4.3. Mecanismos Reacionais Propostos	28
1.5. Bauxita	35
2. OBJETIVO GERAL	41
2.1. Objetivos Específicos	41
3. PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1. Matéria prima	43

3.2. Catalisador	43
3.3. Ativação ácida da bauxita	43
3.4. Caracterização da bauxita	44
3.4.1. Análise química por ICP-OES	44
3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho	46
3.4.3. Análise termogravimétrica	46
3.4.4. Análise estrutural por difração de raios-X	46
3.4.5. Análise textural	47
3.5. Craqueamento térmico e termo-catalítico	47
3.6. Análise dos produtos de craqueamento	52
3.7. Determinação do índice de acidez	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Caracterização da bauxita	55
4.1.1. Composição química por ICP-OES	55
4.1.2. Análise por espectroscopia na região do infravermelho	57
4.1.3. Análise termogravimétrica	60

4.1.4. Análise estrutural por difração de raios-X	61
4.1.5. Análise textural	63
4.2. Craqueamento térmico e termo-catalítico	66
4.2.1. Características dos biocombustíveis brutos	66
4.2.2. Balanço de massa dos produtos do craqueamento	67
4.2.3. Análises cromatográficas dos produtos brutos resultantes do craqueamento	69
4.2.4. Índice de acidez dos produtos do craqueamento	84
4.3. Ativação ácida da bauxita	86
4.3.1. Balanço de massa dos produtos do craqueamento empregando bauxita ativada	86
4.3.2. Análises cromatográficas dos produtos do craqueamento empregando bauxita ativada	88
4.3.3. Índice de acidez dos produtos do craqueamento empregando bauxita ativada	92
4.4. Quantidade de Catalisador	93
4.4.1. Balanço de massa dos produtos do craqueamento relacionado com a quantidade de catalisador	94
4.4.2. Análises cromatográficas dos produtos do craqueamento relacionado com a quantidade de catalisador	95

4.4.3. Índice de acidez dos produtos do craqueamento relacionado com a quantidade de catalisador	98
4.5. Craqueamento do óleo vegetal residual	100
4.5.1. Balanço de massa dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual	100
4.5.2. Análises cromatográficas dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual	102
4.5.3. Índice de acidez dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual	106
4.6. Bauxita “ <i>in natura</i> ”	107
4.6.1. Craqueamento termo-catalítico empregando bauxita “ <i>in natura</i> ”	107
4.6.2. Balanço de massa dos produtos empregando bauxita “ <i>in natura</i> ”	110
4.6.3. Análise térmica dos produtos dos produtos empregando bauxita “ <i>in natura</i> ”	111
4.6.4. Análise Cromatográfica dos produtos empregando bauxita “ <i>in natura</i> ”	115
4.6.5.Índice de acidez dos produtos empregando bauxita “ <i>in natura</i> ”	117
5. CONCLUSÃO	119

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
7. CURRICULUM VITAE	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta Interna de Energia e Estrutura de Participação das Fontes no Mundo em 2006 e no Brasil em 2007.	2
Figura 2. Fórmula estrutural geral dos triacilglicerídeos.	16
Figura 3. Etapas do processo de transesterificação de triacilglicerídeos.	18
Figura 4. Mecanismo geral da reação de esterificação de ácidos carboxílicos.	20
Figura 5. Mecanismos de decomposição proposto por Chang; Wan (1947).	30
Figura 6. Mecanismo de eliminação de hidrogênio β .	32
Figura 7. Mecanismo da transferência de hidrogênio γ .	33
Figura 8. Mecanismo para degradação dos ácidos carboxílicos via reações de descarboxilação (A) e descarbonização (B).	33

- Figura 9. Mecanismo reacional da decomposição de triacilglicerídeos proposto por Schwab et. al., 1988. 34
- Figura 10. Panorama do mercado de bauxita de uso não metalúrgico (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000). 37
- Figura 11. Seqüência de reações em estado sólido que acompanham a transformação da gibbsita em alfa-alumina (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000). 38
- Figura 12. Fluxograma de formação e coleta dos produtos obtidos nos processos de craqueamento do óleo de soja. 48
- Figura 13. Sistemas empregados no processo de craqueamento: A – Sistema de Craqueamento Simples; B – Sistema de Craqueamento Simples Modificado e C – Sistema de Craqueamento Fracionado. 50
- Figura 14. Espectros na região do infravermelho da bauxita “*in natura*” e da bauxita calcinada termo ativada. 58
- Figura 15. Espectros na região do infravermelho da bauxita calcinada termo ativada (em preto) e das bauxitas ativadas em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (em azul) e 4,0 mol.L⁻¹ (em vermelho). 59
- Figura 16. Curvas TG da bauxita calcinada termo ativada (A), das bauxitas em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (B) e 4,0 mol.L⁻¹ (C) e da bauxita “*in natura*” (D). 60
- Figura 17. Difratoograma de raios-X da bauxita “*in natura*”. 61

Figura 18. Difratoformas de raios-X da bauxita calcinada termo-ativada (em preto) e das bauxitas ativada em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (em vermelho) e 4,0 mol.L⁻¹ (em azul). 62

Figura 19. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da bauxita “*in natura*” (Bauxita), da bauxita calcinada termo-ativada (Bauxita-calcinada) e das bauxitas ativadas em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ (Bauxita-HCl 1mol.L⁻¹) e 4,0 mol.L⁻¹ (Bauxita-HCl 4mol.L⁻¹). 64

Figura 20. Cromatograma de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico (a) e termo-catalítico (b) via craqueamento simples. 70

Figura 21. Cromatogramas de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico (a) e termo-catalítico (b) via craqueamento simples modificado. 71

Figura 22. Cromatogramas de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico (a) e termo-catalítico (b) via craqueamento fracionado. 72

Figura 23. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento térmico via sistema de craqueamento simples (A), simples modificado (B) e fracionado (C). 76

Figura 24. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento simples (A), simples modificado (B) e fracionado (C). 77

Figura 25. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultantes da destilação do biocombustível obtido por craqueamento térmico via sistema de craqueamento simples. 78

Figura 26. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação do biocombustível obtido por craqueamento térmico via sistema de craqueamento simples modificado. 79

Figura 27. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação biocombustível obtido por craqueamento térmico via sistema de craqueamento fracionado. 80

Figura 28. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação do biocombustível obtido por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento simples. 81

Figura 29. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação biocombustível obtido por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento simples modificado. 82

Figura 30. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação biocombustível obtido por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento fracionado. 83

- Figura 31. Cromatogramas de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico com bauxita ativada com HCl 4,0 mol.L⁻¹ (A) e 1,0 mol.L⁻¹ (B) via sistema de craqueamento simples modificado. 88
- Figura 32 Cromatogramas de íons totais das frações pesadas dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico com bauxita ativada com HCl 4 mol.L⁻¹ (A) e 1 mol.L⁻¹ (B). 90
- Figura 33. Cromatogramas de íons totais das frações leves dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico com bauxita ativada com HCl 4 mol.L⁻¹ (A) e 1 mol.L⁻¹ (B). 91
- Figura 34. Cromatograma de íons totais dos biocombustíveis obtidos no craqueamento termo-catalítico com 10% da bauxita (A), 20% de bauxita (B) e 30% de bauxita(C). 95
- Figura 35. Cromatogramas de íons totais das frações pesada resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento termo-catalítico com 20% (A) e 30% (B) de bauxita. 96
- Figura 36. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento termo-catalítico com 20% (A) e 30% (B) de bauxita. 97
- Figura 37. Cromatograma de íons totais do biocombustível bruto obtido no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual com 30% de bauxita calcinada termo-ativada. 102
- Figura 38. Cromatograma de íons totais da fração pesada (A) e leve (B) resultante da destilação do biocombustível bruto obtidos por craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual com 30% de bauxita calcinada termo-ativada. 103

- Figura 39. Esquema de formação dos produtos no processo de craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”. 108
- Figura 40. Foto da formação dos produtos durante a reação de craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”. 109
- Figura 41. Curvas TG do biocombustível (A) e do produto sólido (B) obtido no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”. 112
- Figura 42. Curva TG do biocombustível bruto obtido no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita calcinada termo ativada. 112
- Figura 43. Curvas TG das frações resultantes da destilação do biocombustível obtido no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”. 113
- Figura 44. Curva TG do óleo de soja. 113
- Figura 45. Cromatogramas de íons totais das frações pesadas resultante da destilação do biocombustíveis brutos obtido com óleo vegetal residual (A) e com óleo soja. (B). 115
- Figura 46. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultante da destilação do biocombustíveis brutos obtido com óleo vegetal residual (A) e com óleo soja. (B). 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Preços Médios Correntes de Fontes de Energia.	4
Tabela 2. Especificações para bauxita <i>in natura</i> utilizada em diversos setores da indústria (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).	37
Tabela 3. Condições operacionais para as determinações de Si, Al, Fe, Na, K, Ca e Mg por ICP-OES, nas amostras de bauxita.	45
Tabela 4. Condições operacionais para determinação dos elementos químicos analisados nas amostras de bauxita.	45
Tabela 5. Composição percentual dos principais elementos químicos presentes nas amostras de bauxita.	56
Tabela 6. Resultados de análise textural da bauxita " <i>in natura</i> ", da bauxita calcinada termo-ativada e das bauxitas ativadas com ácido clorídrico.	65
Tabela 7. Tempo de reação e balanço de massa dos produtos obtidos nos processos de craqueamento e das frações resultantes das destilações dos biocombustíveis.	68

Tabela 8. Percentual de acroleína presente nas frações leves dos biocombustíveis brutos obtidos nos processos de craqueamentos.	75
Tabela 9. Índice de acidez dos produtos obtidos nos processos de craqueamento.	85
Tabela 10. Rendimentos dos produtos formados durante o craqueamento termo-catalítico empregando 10% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada e 10% (m/m) de bauxitas ativadas com ácido clorídrico.	87
Tabela 11. Resultados do índice dos produtos obtidos por craqueamento termo-catalítico com 10% (m/m) bauxita calcinada termo-ativada e 10% (m/m) de bauxitas ativadas com ácido clorídrico.	92
Tabela 12. Balanço de massas dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado empregando maiores quantidades de bauxita calcinada termo-ativada.	94
Tabela 13. Percentual de acroleína nas frações leves dos biocombustíveis brutos obtidos com diferentes quantidades de catalisador empregando o sistema de craqueamento simples modificado.	98
Tabela 14. Resultados do índice de acidez dos biocombustíveis brutos e das frações resultantes da destilação dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico empregando maiores quantidades de bauxita calcinada termo-ativada.	99

Tabela 15. Balanço de massa dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico com óleo de soja comercial e óleo vegetal residual empregando o sistema de craqueamento simples modificado utilizando 30% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada.	101
Tabela 16. Composição (%) ^(*) dos produtos presentes nos biocombustíveis brutos obtidos no craqueamento termo-catalítico com óleo vegetal residual e com o óleo de soja comercial.	105
Tabela 17. Resultados do índice de acidez do biocombustível brutos e das frações resultantes da destilação do biocombustível bruto obtido no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual e do óleo de soja comercial.	106
Tabela 18. Rendimentos dos produtos formados durante o craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “ <i>in natura</i> ”.	110
Tabela 19. Índice de acidez dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo de soja e do óleo vegetal residual empregando bauxita “ <i>in natura</i> ”.	117

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
β	Beta
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EI	Electron Impact
EIA	Energy Information Administration
Fe_2O_3	Hematita
GC	Gas Chromatography
H_3O^+	íon hidroxônio
HRGC	High Resolution Gas Chromatography
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies
MME	Ministério de Minas e Energia
MS	Mass Spectrometry
PRODESP	Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo

PS-DVB-SO ₃ H	Poli(estireno-co-divinilbenzeno) sulfonado
REFAD	Refinaria Alberto Pasqualini
TG	Termogravimetria
α	Alfa
α -FeO(OH)	Goethita
α -AlO(OH)	Diásporo
γ	Gama
γ -Al(OH) ₃	Gibbsita
γ -AlO(OH)	Boehmita

RESUMO

Neste trabalho, a bauxita “*in natura*”, bauxita calcinada termo ativada e bauxita calcinada tratada com ácido clorídrico foram os catalisadores avaliados quanto ao seu potencial frente à reação de craqueamento termo-catalítico do óleo de soja comercial para obtenção de biocombustíveis alternativos aos combustíveis fósseis. Estes materiais foram caracterizados através das técnicas de ICP-OES, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X e análise textural. As análises cromatográficas dos biocombustíveis obtidos por craqueamento do óleo de soja comercial evidenciaram a presença de hidrocarbonetos - tais como alcanos, alcenos e aromáticos - e compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis. Os produtos formados no processo de craqueamento termo-catalítico com bauxita calcinada termo ativada apresentaram-se melhores resultados do que os obtidos no craqueamento térmico, devido à menor quantidade de ácidos carboxílicos presentes, o que proporciona a obtenção de biocombustíveis com menor acidez, e isento de acroleína. Portanto, este catalisador demonstrou atuar no processo de craqueamento secundário, no qual os ácidos graxos se decompõem originando hidrocarbonetos. Os testes de craqueamento com bauxita “*in natura*” geraram baixos rendimentos de biocombustíveis brutos e na formação de quantidades significativas de produto sólido e óleo residual, tornando o processo inviável. A fim de avaliar o potencial de utilizar fontes de resíduos industriais para se obter combustíveis líquidos alternativos estudou-se o craqueamento de óleo vegetal residual empregando as condições

reacionais otimizadas, obtendo resultados satisfatórios em rendimento de produtos líquidos e gasosos e o percentual de biocombustível bruto, sendo que o biocombustível obtido apresentou composição similar aos obtidos no craqueamento termo-catalítico de óleo de soja comercial. Isto mostra que o processo de craqueamento termo-catalítico constitui uma alternativa para reutilização de óleos e gorduras residuais, os quais, quando descartados inadequadamente podem vir a se constituir poluentes ambientais.

ABSTRACT

In this work, raw bauxite, thermally activated calcined bauxite, calcined bauxite underwent acid treatment were the catalysts tested by its potential in the thermal catalytic cracking reaction looking forward to the production of biofuels from commercial soybean oil as an alternative to fossil fuels. The materials were characterized by the techniques ICP-OES, infrared spectroscopy, thermal analysis, X-ray diffraction and textural analysis. The chromatographic analysis of the biofuels obtained by cracking of commercial soybean oil showed hydrocarbon compounds such as alkanes, alkenes and aromatics, as well as some oxygenated compounds such as carboxylic acids, ketones and alcohols. The products generated by the thermal catalytic cracking process with thermally activated calcined bauxite showed better results than the thermal cracking products because of the low quantity of acids present, which provided biofuels with a lower acidity index, and absence of acrolein. Therefore, the catalyst which was used demonstrated activity in the secondary cracking process, in which fatty acids decompose and give rise to hydrocarbons. The cracking tests with raw bauxite generated a lower biofuels yield and significant amount of solid product and residual oil making unfeasible the process. In order to evaluate the potential of used industrial waste sources for production of alternative fuels, the cracking of the waste vegetable oil studied together with the optimum of the reaction conditions obtained satisfactory result in the gaseous and liquid yield and percentage of crude biofuels generated. The biofuel presented similar composition observed in the biofuels obtained in thermal catalytic cracking of

commercial soybean oil. This proved that the thermal catalytic cracking process is an alternative solution for the reutilization of waste vegetable oil and fats, both, when discarded inadequately can become environment pollutants.

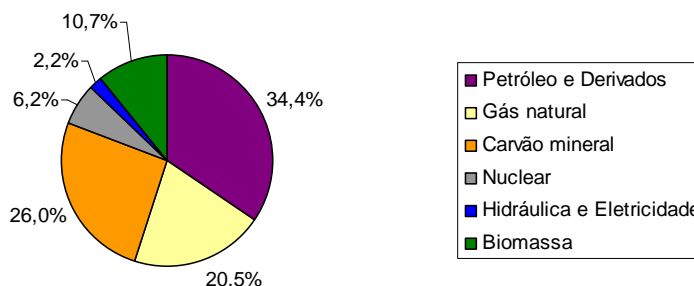
1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém de petróleo, carvão mineral e gás natural. Vale lembrar que estes recursos são formados na natureza pela decomposição de matéria orgânica, através de processos de levam milhares e milhares de anos, e, por este motivo, não são considerados recursos renováveis ao longo da escala de tempo humana, ainda que ao longo de uma escala de tempo geológica esses combustíveis continuem a ser formados pela natureza.

Em 2006, cerca de 81% (34% petróleo, 21% gás e 26% carvão) da matriz energética mundial resultou de fontes de energia não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis, enquanto que a participação de energias providas de recursos renováveis foi em torno de 19%, sendo que a biomassa correspondeu a 10,7% (Figura 1) (MME - Resenha Energética Brasileira, 2008).

A matriz energética brasileira apresenta elevada percentagem de fontes de energia renovável, as quais representam cerca de 45,9% da oferta interna de energia do país. Essa proporção é das mais altas do mundo, contrastando significativamente com a média mundial, de 12,9% (MME-Balanco Energético Nacional, 2008). Em 2007, pela primeira vez a participação da energia “hidráulica e eletricidade” foram ultrapassadas pelos “derivados da cana-de-açúcar” na matriz energética brasileira, os quais tiveram participação de 14,9% e 15,9 %, respectivamente, na matriz energética brasileira.

Matriz Energética Mundial



Matriz Energética Brasileira

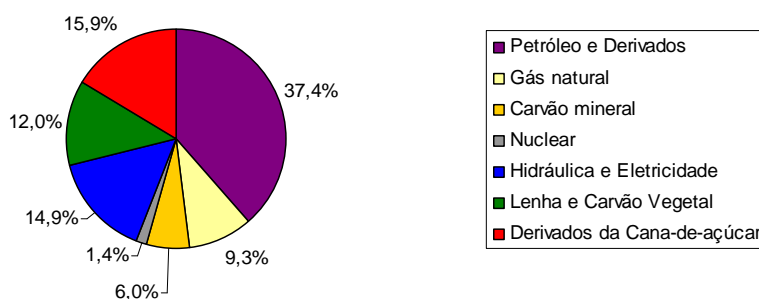


Figura 1. Oferta Interna de Energia e Estrutura de Participação das Fontes no Mundo em 2006 e no Brasil em 2007.

Fonte. MME- Balanço Energético Nacional, 2008.

O extenso uso de energia originada de combustíveis fósseis em diversos setores como industrial, residencial, comercial e setores de transportes, tem acarretado aumento da poluição no meio ambiente em todo mundo, seja pela emissão de gases de efeito estufa durante a combustão, seja pelo descarte de resíduos ou pelos derramamentos, que eventualmente ocorrem na água e no solo. Além destes inconvenientes, não são raros os anos em que o consumo excede a produção. Este crescente consumo, a concentração geográfica das jazidas e aumento desenfreado do preço do petróleo vem causando guerras entre países, o que já gerou a chamada “crise do petróleo” (SILVA, FREITAS, 2008).

A partir de então, vários esforços foram dedicados à superação da crise, despertando a busca de novas fontes de suprimento desse combustível fóssil, assim como a busca de tecnologias mais eficientes para o uso da energia e a substituição do petróleo por fontes alternativas.

No Brasil, em consequência ao desabastecimento de petróleo ocorridos nas décadas de 70 e 80, o governo federal criou em 14 de novembro de 1975 pelo decreto nº 76.593, o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) com o objetivo de estimular a produção do álcool, visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos. O programa fomentava a fabricação de veículos movidos exclusivamente a álcool, extraído da cana-de-açúcar, e foi um sucesso na década de 80, quando 90% dos carros produzidos no Brasil eram movidos a álcool (SILVA, 1998; SILVA, FREITAS, 2008).

O Programa Nacional do Álcool substituiu por uma fração de álcool anidro (entre 1,1% a 25%) um volume de gasolina pura consumida por uma frota superior a 10 milhões de veículos a gasolina, evitando, assim, nesse período, emissões de gás carbônico da ordem de 110 milhões de toneladas de carbono (contido no CO₂), a importação de aproximadamente 550 milhões de barris de petróleo e, ainda, proporcionando uma economia de divisas da ordem de 11,5 bilhões de dólares (SAKATSUME, SILVA, 2008; PAULILLO et. al, 2007).

Outro programa criado pelo governo federal brasileiro como consequência da crise do petróleo da década de 1970, foi o Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins Carburantes (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980. Este programa tinha como objetivo encontrar um sucedâneo para o óleo diesel de petróleo, que fosse produzido a partir de óleos vegetais. O PRO-ÓLEO previa adicionar até 30% de óleos vegetais ou derivados no óleo diesel, com a perspectiva de, em longo prazo, haver a substituição total do óleo diesel pelo óleo vegetal. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos ou gorduras oriundos da

atividade agrícola e do setor extrativista. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986 (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007).

Observa-se através dos dados contidos na Tabela 1 que os preços de petróleo e derivados no período de 1996 a 2007 apresentaram uma grande oscilação. Em 1996 o preço do barril de petróleo era de US\$ 20,3 e, em 2007, de US\$ 74,7, sendo que em 2008 o preço do barril de petróleo ultrapassou US\$ 150. A tendência no aumento incontido dos preços dos combustíveis de origem fóssil é inevitável, visto que as reservas petrolíferas são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro.

Tabela 1. Preços Médios Correntes de Fontes de Energia.

Ano	US\$/bep		
	Petróleo Importado	Óleo Diesel	Gasolina
1996	20,3	58,9	110,1
1997	18,8	60,4	124,3
1998	11,7	57,7	133,7
1999	16,8	46,6	117,8
2000	29,9	58,9	148,8
2001	26,1	55,4	126,9
2002	24,7	58,1	106,4
2003	30,6	78,1	122,6
2004	41,2	82,2	128,0
2005	49,3	116,5	172,1
2006	68,6	139,4	209,6
2007	74,7	155,5	226,0

Fonte: MME- Balanço Energético Nacional, 2008.

Portanto, o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, que sejam renováveis, é um assunto de suma importância, e têm sido amplamente pesquisado com a finalidade de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis. Há também a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, devido aos danos sofridos com o aumento

dos níveis de poluentes, notadamente pelo gás carbônico, maior responsável pelo efeito estufa, em parte pela contribuição das emissões de gases pelos motores movidos a combustíveis fósseis, o que tem incentivado iniciativas visando à sua substituição. (BONOMI et. al., 2006).

1.1 Petróleo e Derivados

O petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo sofrendo ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos (CARDOSO, L. C., 2005).

Os petróleos são líquidos naturais oleosos, de cor variável, desde amarelos até pretos. Têm cheiro característico, viscosidade variável, com massa específica que vai de 0,77 a 0,98 Kg/L. São constituído essencialmente de hidrocarbonetos das séries parafínicas, aromáticas e naftênicos. Contêm ainda, derivados oxigenados, sulfurados ou nitrogenados. Alguns apresentam compostos contendo elementos minerais como níquel e vanádio. Como impurezas encontram-se água e matérias inorgânicas. O poder calorífico varia de 9.700 a 11.700 Kcal / Kg (HILSDORF, J. W. et. al., 2004).

Embora o petróleo venha sendo utilizado desde a antiguidade para alguns propósitos rudimentares, tais como a calafetagem de navios, a cimentações de edificações, entre outros, a moderna indústria do petróleo só surgiu em meados do século XIX com a descoberta e subsequente comercialização do petróleo no estado americano da Pensilvânia (BUARQUE, 2006).

Deste então a importância do petróleo na economia mundial tem sido crescente, com o desenvolvimento, a partir do século passado, de tecnologia para seu uso generalizado na produção de derivados combustíveis e petroquímicos, fazendo do petróleo a maior fonte de energia e de matéria prima petroquímica (BUARQUE, 2006).

Os dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis indicaram que em 2007 as reservas mundiais de petróleo mantiveram o mesmo patamar em que se encontravam no ano de 2006, de aproximadamente 1,2 trilhão de barris, permanecendo com o Oriente Médio o primeiro lugar isolado das reservas provadas do mundo (61%), com volume equivalente a 755,3 bilhões de barris. Entre 2006 e 2007 o Brasil apresentou um aumento de 3,3% no volume de suas reservas provadas, totalizando 12,6 bilhões de barris de petróleo, posicionando o país na 15ª posição no ranking mundial de reservas em 2007 o que representou, um avanço em relação à 17ª alcançada nos dois anos anteriores (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP, 2008).

No estado bruto o petróleo não tem aplicação comercial, sendo necessário beneficiá-lo para a obtenção de produtos utilizáveis. Portanto, é necessário um processo de refino, no qual ocorre a separação do mineral bruto em frações desejadas, para posterior processamento e transformação em produtos de maior valor agregado (CARDOSO, L. C., 2005).

Os principais derivados obtidos nas refinarias são os derivados energéticos, sendo que destacam-se a gasolina e o óleo diesel. Óleo diesel é o derivado de petróleo de maior consumo no Brasil devido, principalmente, ao grande peso do transporte rodoviário na economia de nosso país. De acordo com dados do Ministério de Minas e Energia, em 2007 o óleo diesel apresentou uma participação no consumo de 39% do total nacional, seguido da gasolina com 16,1% (MME- Balanço Energético Nacional, 2008).

1.1.1 Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de oxigênio, enxofre, nitrogênio, metais, etc. (SANTOS et. al, 2000).

As gasolinas automotivas são combustíveis utilizados nos motores de combustão interna com ignição por centelhas. São constituídas por hidrocarbonetos derivados de petróleo e podem conter aditivos selecionados que conferem importantes características específicas ao produto originado nas refinarias e centrais petroquímicas (SANTOS et. al., 2000).

Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática, e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processo de produção utilizados. Atualmente, as gasolinas são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas desses hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho nos motores. Tais requisitos podem variar de um país para outro, ou mesmo de um período a outro (Petrobrás, 2008; REFAD, 2003).

Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são, em geral, mais “leves” do que o óleo diesel, pois são formados por moléculas de cadeia carbônica menor, normalmente de quatro a doze átomos de carbono. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C (Petrobrás, 2008; REFAD, 2003).

No Brasil, as gasolinas comerciais podem ser do tipo “A” ou “C”. As gasolinas “A” são as obtidas diretamente das refinarias e petroquímicas, e as do tipo “C” são aquelas oriundas da adição de um determinado teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tipo “A”. A percentagem de etanol na gasolina “C” atende à faixa de 23 a 25 % por cento em volume, conforme prevê a legislação atual (SANTOS et. al., 2000).

1.1.2 Óleo Diesel

O óleo diesel é um combustível de composição complexa, constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Estes hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 30 átomos de carbono, sendo um combustível mais “pesado” do que a gasolina (SANTOS et. al., 2000).

Produzido a partir da refinação do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (Petrobrás, 2008; REFAD, 2003).

As proporções destes componentes no óleo diesel são aquelas que permitem enquadrar o produto final dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom desempenho do produto, minimizando o desgaste dos motores e componentes, e mantendo a emissão de poluentes, gerados na queima desse combustível, em níveis aceitáveis (Petrobrás, 2008; REFAD, 2003).

O óleo diesel tem amplo emprego como combustível em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel). Tais motores são utilizados em diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, navios, locomotivas, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, tratores, etc., e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Em função dos tipos de aplicações, o óleo diesel apresenta características e cuidados diferenciados (Petrobras, 2008; CARDOSO, L.C., 2005).

Existem quatro tipos específicos de óleo diesel, cuja característica principal reside no teor enxofre contida em sua formulação; outros tipos já estão sendo desenvolvidos, com tecnologia mais limpas. Os tipos principais são:

- Óleo diesel rodoviário metropolitano: possui teor de enxofre de no máximo 0,05% (500ppm). Está disponível nas regiões metropolitanas dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais.
- Óleo diesel rodoviário interior: caracteriza-se por possuir, no máximo, 0,18% (1800ppm) de enxofre. Está disponível nas regiões do país onde não há venda do diesel metropolitano.
- Óleo Diesel Marítimo: sua principal característica é o ponto de fugor em torno de 60°C, sendo produzido exclusivamente para

utilização em motores de embarcações marítimas. O teor de enxofre equivale a 1,0% (10000ppm). em média.

- Óleo Diesel Padrão: é um produto desenvolvido para atender às exigências específicas dos testes de avaliação de consumo e emissão de poluentes pelos motores diesel, sendo utilizados pelos fabricantes de motores e pelos órgãos responsáveis pelo homologação dos mesmos (Resolução ANP N° 32, 2007).

1.1.3 Aspecto Ambiental

O controle das emissões veiculares no Brasil foi estabelecido e regulamentado a partir de 1986 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, através de várias Resoluções, sendo suportado pela Lei n.º 8.723/93, e prevê limites de emissões para os veículos novos. Entretanto, se os mesmos não passarem por manutenção constante e adequada podem, quando desregulados, emitir muito mais poluentes que o previsto, representando um impacto significativo na qualidade do ar (Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente – LIMA, 2002).

A emissão de poluentes através de veículos automotores é um dos grandes problemas ambientais enfrentados atualmente. Os motores a diesel possuem maior eficiência em relação aos motores a gasolina, pois asseguram rendimento térmico superior, porém liberam uma quantidade maior de poluentes na atmosfera, pela excessiva produção de fuligem, partículas e óxidos nitrosos (CAETANO, 2003).

O Brasil, como todo país em desenvolvimento, apresenta um crescimento explosivo de suas regiões metropolitanas. O Estado de São Paulo enfrenta uma situação particularmente preocupante por deter cerca de 40% da frota automotiva do país. Segundo dados da PRODESP (Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo), a frota motorizada no Estado de São Paulo, em dezembro de 2007, foi de aproximadamente 16,9 milhões de veículos. A frota da Região Metropolitana de São Paulo

(RMSP) representa cerca de 8,5 milhões de veículos. A frota de veículos do ciclo Diesel (caminhões, ônibus, microônibus, caminhonetes e vans), no Estado de São Paulo, é composta por 1.077 mil veículos e na RMSP por 457,6 mil veículos (CETESB, 2009).

Nas áreas metropolitanas, o problema da poluição do ar tem-se constituído numa das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes. As emissões causadas por veículos carregam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos sobre a saúde. Essa emissão é composta de gases como: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO_x), material particulado (MP), etc. (CETESB, 2009).

A combustão do carvão, do petróleo e do gás natural representa cerca de 80% de todas as emissões mundiais de gás carbono (CO₂), sendo que a extração e o uso dos combustíveis fósseis também emitem metano (CH₄), CO₂, grandes quantidades de monóxido de carbono (CO) e outros poluentes atmosféricos. O CH₄ e o CO₂ são conhecidos pelo nome de “Gases de Efeito Estufa” e são apontados como sendo os principais responsáveis pelo aumento da temperatura média da biosfera do planeta verificada nas últimas décadas (ARAÚJO, 2004).

A tendência é que a produção destes gases aumente a partir de incrementos no consumo de combustíveis fósseis. As projeções da Energy Information Administration (EIA) indicam um aumento de 3,8 bilhões de toneladas equivalentes de carbono para o período de 2001 a 2025, o que representa um crescimento de 1,9% ao ano. Os derivados de petróleo e do gás natural contribuirão com 1,5 e 1,3 bilhões de toneladas respectivamente, a partir de 2001, e o carvão proverá 1,1 bilhão de toneladas de carbono equivalentes (EIA, 2003).

Com a entrada em vigor do Protocolo de Kyoto, tem início o capítulo inicial do combate ao aquecimento da Terra causado pelas atividades humanas, o chamado efeito estufa. O esforço de cooperação multilateral, representado pela vigência do estatuto já no início de 2005, permitirá que

praticamente todos os países atuem de modo efetivo na redução de emissões, para evitar a mudança global do clima (ABREU, 2009).

Mais de 150 países assinaram a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima em Junho de 1992 na "Cúpula da Terra", no Rio. Assim, reconheceram a mudança do clima como uma preocupação comum da humanidade. No Brasil entrou em vigor em 1994, após ratificação pelo Congresso Nacional. Os signatários se comprometeram a tentar atingir o objetivo final, que é estabilizar as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera (ABREU, 2009).

A crescente preocupação com os danos causados ao meio ambiente - a exemplo do aquecimento global e de problemas ocasionados pelos combustíveis fósseis, que além de poluentes estão se tornando cada vez mais escassos no mundo - tem impulsionado a busca de alternativas preferencialmente renováveis, oriundas da biomassa, tanto para o abastecimento de energia, quanto para a produção industrial em grande escala.

1.2 Biocombustível

A utilização de biocombustível, derivado de biomassa, vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, primeiro a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (MA, F.; HANNA, M. A, 1999; CARRARETTO et. al., 2004).

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biocombustível ou biodiesel é definido como “um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Dentre as fontes de energia derivadas de biomassa que têm atraído muita atenção estão os óleos vegetais, a gordura animal e os resíduos graxos. Por se tratarem de fontes renováveis de energia, vários estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de utilizar os óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e seus derivados, como alternativas tanto para os óleos combustíveis como para lubrificantes.

O Brasil acumula hoje uma experiência longa e diversificada no âmbito da produção e uso de biocombustíveis. Seus marcos mais visíveis são certamente o PROÁLCOOL - programa de desenvolvimento do bioetanol como substitutivo da gasolina, implantado com sucesso em 1975, considerado a maior experiência mundial de exploração comercial de biomassa como fonte energética - e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, criado em 2005 (SAKATSUME, SILVA, 2009).

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna remonta ao início da operação satisfatória do próprio motor Diesel, em fins do século XIX. Rudolf Diesel projetou em 1896 seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%, e testou-o com petróleo, álcool e, em 1900, com óleos vegetais. Razões de natureza econômica, principalmente o maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis (FERRARI et. al., 2004; SUAREZ, MENEGHETTI, 2007; MA, HANNA, 1999).

O uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel é limitado por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua baixa volatilidade, sua alta viscosidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, destacando a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; MA, HANNA, 1999, RAMOS et. al., 2003).

Para resolver as desconformidades descrita acima, diferentes alternativas têm sido consideradas, a fim de buscar o desenvolvimento de metodologias de transformações químicas dos óleos vegetais, para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível.

Dos processos investigados merecem destaque a microemulsão, a transesterificação, a esterificação, o craqueamento térmico e o termo-catalítico. Métodos estes que vem sendo amplamente estudados no Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.

De modo geral, o biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado mono aquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel), sem haver necessidade de nenhuma modificação (COSTA NETO et. al., 1999).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira pela Lei n° 11.097, a qual ampliou a competência administrativa da ANP passando a denominar-se de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir de então a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (ANP, 2009).

A Resolução n° 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, estabelece que a partir de 1° de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esse percentual obrigatório será de 5% oito anos após a publicação de referida lei (Lei 11.097, 2005).

A utilização de biocombustíveis como combustível apresenta várias características positivas, tais como menor impacto ao meio ambiente, geração de emprego, desenvolvimento sustentável, diminuição de dependência de derivados de petróleo, entre outros.

Sob os pontos de vista social e regional, a produção de biocombustível promove a inclusão social pela geração de emprego e renda, tendo em vista que, embora com rendimentos variáveis, o biodiesel pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas de origem vegetal e animal, disponíveis ou passíveis de produção nas diferentes regiões do Brasil. Isso também contribui para a inclusão social ao permitir o suprimento de energia

elétrica para comunidades isoladas ainda não atendidas, mediante o uso do biodiesel em motores estacionários, o que também pode ser feito com o emprego do óleo vegetal *in natura* em motores devidamente adaptados a essa finalidade (GTI, 2003).

No aspecto econômico, incluem-se como potencialidades do biocombustível a redução das importações de petróleo e de óleo diesel, refletindo-se positivamente na diversificação da matriz energética brasileira, na redução do dispêndio de divisas, na auto-suficiência, na questão geopolítica (interesses e conflitos relacionados ao petróleo), bem como no adensamento de várias cadeias do agronegócio, com possibilidades de participação de segmentos produtivos de portes diferenciados, incluindo agricultores familiares como produtores de matérias-primas, de óleos vegetais e de biodiesel (CASTELLANELLI, 2008).

As emissões de poluentes, provenientes da queima do biodiesel, variam basicamente em função da matéria prima utilizada para sua produção. Comparativamente com o diesel e tomando-se por base o biodiesel B100, produzido do óleo de soja, seu uso reduz as emissões do monóxido de carbono (CO) em 48%, de material particulado (MP) em 47%, do óxido de enxofre (SOx) em praticamente 100% e dos hidrocarbonetos totais (HC) em 67% (GTI, 2003).

Segundo Oliveira e Costa (2009), há uma redução de 78% nas emissões de gases do efeito estufa decorrentes do uso de biomassa consorciados a 22% de metanol fóssil, redução comprovada de 50% das emissões de material particulado e de 98% de enxofre. Apenas os óxidos nitrogenados (NOx), causadores de doenças respiratórias, tem aumento, na faixa de 13%, entretanto, este fator não deve ser encarado como um impedimento geral de seu uso, devido, principalmente, às grandes vantagens em relação aos outros poluentes e pelos grandes esforços que se tem feito para diminuir a emissão deste poluente.

Deve-se considerar, ainda, que o biodiesel sendo utilizado como aditivo ao diesel de origem fóssil melhora sua lubricidade. Além disso, facilita o atendimento de compromissos firmados no âmbito da Convenção do Clima e pode proporcionar a obtenção de créditos de carbono, sob o Mecanismo

de Desenvolvimento Limpo (MDL) do Protocolo de Kyoto, desde que seu uso ou mistura ao diesel não seja compulsório (ABREU, 2009).

1.3 Matérias-Primas para Produção de Biocombustível

As matérias-primas para a produção de biocombustível podem ser óleos vegetais, gorduras animais e óleos ou gorduras residuais.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triacilglicerídeos, podem ser transformados em biocombustíveis. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biocombustíveis, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (PARENTE, 2003).

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triacilglicerídeos formados por um ou mais ácidos graxos que podem estar na forma saturada e/ou insaturada, fato este que explica a existência de vários tipos de óleos. A Figura 2 abaixo representa uma molécula de triacilglicerídeo, onde os agrupamentos R_1 , R_2 e R_3 são alifáticos de cadeia longa (SANTOS, 1995).

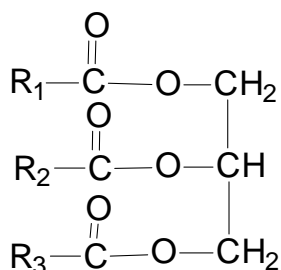


Figura 2. Fórmula estrutural geral dos triacilglicerídeos.

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para o uso potencial nos biocombustíveis. Assim nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial e, nos países tropicais, é o óleo de palma. Na Alemanha, o óleo de colza é utilizado na produção de biocombustível, o qual é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou ativação. Há também a produção de biocombustível na Malásia a partir do óleo de palma (FERRARI et. al., 2005).

No Brasil, os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria-prima é abundante, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa. A produção mundial de soja da safra 2006/07 situou-se em 236,08 milhões de toneladas, patamar de 49,4% superior das 157,9 milhões de toneladas colhidas em 1997. A produção brasileira de soja em 2005/06 foi de aproximadamente 53 milhões de toneladas (VIERA, MOREIRA, 2009).

Com relação as gorduras animais, estas apresentam estrutura química muito semelhante à dos óleos vegetais, pois ambas apresentam triacilglicerídeos de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. As principais gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biocombustíveis são o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco (PARENTE, 2003).

Além dos óleos e gorduras animais, constituem também matéria-prima para a produção de biocombustível, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa e águas residuais de processos de indústrias alimentícias (PARENTE, 2003).

Essas fontes de matéria-prima vêm ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam “matérias-primas” de baixo custo, mas principalmente, porque os efeitos da degradação

ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Portanto, a reciclagem destes produtos para fim de produção de biocombustível, não só retiraria do meio ambiente estes poluentes, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez.

1.4 Processos de Obtenção de Biocombustíveis

1.4.1 Microemulsão

Microemulsões são constituídas por gotículas nanométricas dispersas em uma fase contínua de um solvente imiscível com a fase dispersa. Elas são compostas de água, um solvente hidrofóbico denominado “óleo”, um surfactante e, freqüentemente, um co-surfactante. Podem-se classificar as microemulsões em três tipos, de acordo com a polaridade da fase dispersa: microemulsões de óleo em água, de água em óleo e bicontínuas. Surfactantes ou tensoativos são compostos anfifílicos empregados na formação de meios organizados. Os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial, necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões, especialmente quando surfactantes iônicos como o dodecil sulfato de sódio são utilizados (SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; MA, HANNA, 1999).

As microemulsões com solventes, tais como o metanol, etanol e 1-butanol têm sido estudadas a fim de resolver o problema de viscosidade elevada dos óleos vegetais. As microemulsões podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agentes dispersantes) ou óleos vegetais, álcool e surfactantes misturados ou não com o diesel fóssil. A mistura resultante possui uma viscosidade bastante inferior à do óleo vegetal, permitindo sua utilização em motores diesel. Entretanto sua utilização em escala é limitada por inconvenientes, tais como, formação de

coque e incompleta combustão da mistura (SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; MA, HANNA, 1999).

1.4.2 Transesterificação

Na reação de transesterificação (também denominada de alcoólise) de óleos vegetais ou gorduras animais, acilglicerídeos reagem com um álcool em presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, formando uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Esse processo ocorre numa seqüência de três reações consecutivas e reversíveis. O triacilglicerídeo é convertido em diacilglicerídeo, monoacilglicerídeo e finalmente glicerol, liberando a cada etapa um mol de éster (Figura 3). A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, entretanto, um excesso do primeiro é necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres (MA, HANNA, 1999; SRISVASTAVA, PRASAD, 2000).

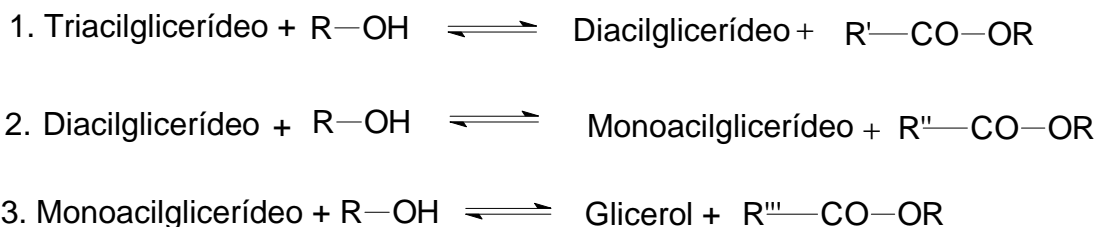


Figura 3. Etapas do processo de transesterificação de triacilglicerídeos.

É importante referir que, apenas os alcoóis simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação. Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados principalmente pelo custo e por suas propriedades físico-químicas (MACEDO, 2004).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na

presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH. No Brasil o NaOH é normalmente mais barato do que o KOH, porém é muito difícil decidir genericamente qual dos dois catalisadores deve ser o utilizado, ficando a decisão para ser analisada caso a caso (BOOCOCK et. al., 1998; NOUREDDINI, MEDIKONDURU, 1997).

A catálise heterogênea tem despertado grande interesse nos setores produtivo e acadêmico científico. Diversos exemplos de reações de esterificação e transesterificação envolvendo o uso de catalisadores poliméricos têm sido descritos na literatura. Em geral, são utilizados polímeros reticulados funcionalizados, principalmente aqueles contendo grupos sulfônicos, como é o caso das resinas de poliestireno-divinilbenzeno sulfonadas, macrorreticuladas e gelulares (PS-DVB-SO₃H) (SOLDI et. al., 2006).

Ainda existem os catalisadores enzimáticos, como lipase e lipase imobilizada, que vêm apresentando uma das alternativas propostas na literatura para a obtenção de ésteres com altos rendimentos. Porém, o alto custo destes catalisadores aliado a sua rápida desativação na presença de alcoóis tem inviabilizado seu uso comercial (VIERA, 2005).

Seja qual for a rota tecnológica escolhida, a transesterificação de óleos vegetais corresponde a uma reação reversível, e, portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através da otimização de fatores, tais como temperatura da reação, a concentração e caráter ácido-base do catalisador, bem como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (RAMOS et. al., 2003).

Após a reação é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos, tri-, di- e monoglicerídeos de forma a atender as

especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução ANP N° 7 (RESOLUÇÃO ANP N° 7, 2008).

Entretanto, a rota de transesterificação para a produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens como: a presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais que pode inviabilizar a transesterificação por meio de catálise básica devido à saponificação desses ácidos; a dificuldade de separação do glicerol do meio reacional; e o alto custo de produção que está principalmente relacionado ao preço da matéria prima utilizada (MARCHETTI, et. al., 2007; KUSDIANA, SAKA, 2001).

1.4.3 Esterificação

O processo de esterificação consiste na reação entre alcoóis com ácidos carboxílicos na presença de ácido mineral, em quantidades catalíticas, levando a formação de éster e água (Figura 4). A esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, uma das maneiras para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos é usar excesso dos reagentes de partida. Outra é remover do meio reacional o éster ou a água que se formam (VOLLHARDT, SCHORE, 2004).

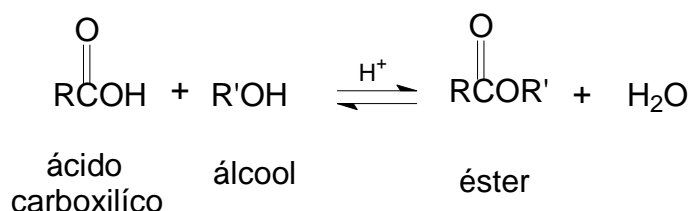


Figura 4. Mecanismo geral da reação de esterificação de ácidos carboxílicos.

O processo esterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, sendo metanol o mais usado tendo ao menor preço.

O etanol utilizado na esterificação não necessita ser anidro uma vez que geralmente a água pode ser retirada do sistema reacional (FABIANO et. al., 2007).

As reações de esterificações são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e da presença de catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. A taxa de conversão do ácido carboxílico em ésteres depende diretamente da maneira que a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria-prima, teor de ácidos graxos livres e presença de água, temperatura reacional, razão molar, tipo e concentração de catalisador (LIMA, 2007).

1.4.4 Craqueamento

O processo de craqueamento, de modo geral, consiste em quebrar as moléculas de cadeia carbônica maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais voláteis (Glossário – ANP, 2008).

O estudo da conversão de óleos vegetais a hidrocarbonetos, via craqueamento, é uma possibilidade promissora para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos. Este processo apresenta uma vantagem importante: a composição química das misturas de hidrocarbonetos obtidos é próxima daquela dos derivados de petróleo, permitindo utilizar uma tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo, não onerando o país com investimentos dispendiosos (BENEDITO, 2000).

No craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais ou gorduras animais, as moléculas dos triacilglicerídeos decompõem-se em ácidos graxos, sendo que o subsequente craqueamento destes resulta em um mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas similares aos derivados do petróleo (ACIKGOZ et.al., 2004; ONAY, O.; KOÇKAR, O. M., 2004). Em alguns casos, o produto final apresenta quantidades significativas

de ácidos graxos, que elevam a acidez do biocombustível, podendo assim causar danos ao motor (DANDIK; ASKOY, 1998; DANDIK et. al., 1998).

As primeiras tentativas de formação de hidrocarbonetos pela degradação química de óleos vegetais ou gorduras animais foram realizadas em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre craqueamento térmico de óleos vegetais, em uma temperatura a cerca de 900°C, sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm, e encontrou, no produto destilado, hidrocarbonetos alcanos, alcenos e aromáticos. Este trabalho serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo. (MORAES, 1982).

Na França, em 1921, Alphonse Mailhe aperfeiçoou o processo de transformação dos óleos vegetais em hidrocarbonetos, realizando o craqueamento a pressão normal na presença de catalisadores. Os catalisadores usados foram essencialmente do tipo ácido, tendo sido empregado aluminas, cloretos de zinco e de alumínio. Os trabalhos de Mailhe foram bastante extensos, estudando vários óleos e diversos compostos como glicerídeos preparados e alguns ácidos carboxílicos (MORAES, 1982).

Durante a década de 1940, na China, foram desenvolvidos diversos trabalhos sobre craqueamento de óleos vegetais com cunho industrial, visando à obtenção de gasolina, querosene e diesel, após a separação por destilação da mistura de hidrocarbonetos formados pelo processo (CHANG, WAN, 1947). Desde então muitos estudos vêm sendo feitos na tentativa de melhorar as propriedades dos combustíveis produzidos pelo processo de craqueamento a partir de diferentes matérias-primas baseadas na biomassa. São relatados na literatura trabalhos utilizando oleaginosas tais como soja (SCHWAB, 1988), babaçu e dendê (ALENCAR et. al., 1983), canola (IDEM et. al., 1996) entre outros.

O craqueamento pode ser dividido em dois tipos: o térmico, que ocorre na ausência de catalisadores – sendo, portanto o aquecimento o único efeito responsável pela quebras das ligações químicas que promove a conversão de uma substância em outra - e o catalítico, que é caracterizado pela presença de catalisadores, podendo assim favorecer determinadas

rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos (MALHER, BRESSLER, 2007).

1.4.4.1 Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico de triacilglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente, resultando em uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos, e, em menor quantidade, de compostos oxigenados.

Normalmente os estudos de craqueamento térmico têm sido realizados em reatores de batelada com temperatura na faixa de 300°C a 500°C e a pressão atmosférica, e os produtos líquidos e gasosos resultantes do processo são coletados e analisados (MALHER, BRESSLER, 2007).

Vários trabalhos de craqueamento térmico foram realizados usando diferentes tipos de matérias-primas como óleo de tungue (CHANG, WAN, 1947); óleo de girassol e soja (SCHWAB et. al., 1988); óleo de canola (IDEM et. al., 1996); óleo da fruta de macaúba (FORTES, BAUGH, 1999); óleo de colza (SENSOZ et. al., 2000); óleo de mamona e palma (LIMA et. al., 2004); óleo de pequi e babaçu (ALENCAR et. al., 1983) e banha de porco (ADEBANJO et. al., 2005).

Alencar et. al. (1983) realizou o craqueamento térmico dos óleos de pequi, babaçu e palma, em uma faixa de temperatura entre 300°C a 500°C sobre pressão atmosférica. Os principais produtos formados foram mistura de n-alcanos e 1-alcenos, com rendimentos de 68,20% para pequi, 94,46% para babaçu e 95,55% para palma. Posteriormente, Alencar et. al., em 1988, a fim de investigar a influência da quantidade de ácidos graxos insaturados presentes nos triacilglicerídeos, comparou os produtos do craqueamento térmico do ácido esteárico com o ácido oléico, o qual é um derivado insaturado de ácido esteárico. Os principais produtos formados para o ácido esteárico foram n-alcanos e 1-alcenos e para o ácido oléico foram n-alcanos,

1-alcenos, ciclo-alcanos e ciclo-alcenos. Esses resultados demonstraram a participação ativa do centro de insaturação do ácido oléico, em reações secundárias de ciclização, na formação de produtos cíclicos, os quais não foram detectados no craqueamento térmico do ácido esteárico.

Em 1996, Idem et. al. estudaram o craqueamento térmico do óleo de canola, o qual foi realizado em um reator de leito fixo, na presença e ausência de vapor, com temperaturas variando entre 300°C a 500°C sobre pressão atmosférica. Os resultados de rendimento de conversão dos produtos, que variaram de 54% a 100%, foram fortemente dependentes das variáveis operacionais. Observou-se que altas temperaturas aumentam a taxa de conversão do óleo vegetal, favorecem a formação de produtos gasosos e hidrocarbonetos aromáticos e diminuem a formação de alcanos e alcenos. Assim sendo, as reações de descarbonização, descarboxilação, clivagem da ligação carbono-carbono e eliminação de etileno, a qual resulta na formação de produtos gasosos, são fortemente endotérmicas.

Lima et. al. (2004) realizaram o craqueamento térmico dos óleos de soja, mamona e dendê, a temperatura de 350°C a 400°C. Os produtos obtidos foram destilados e separados em frações, de acordo com a temperatura de destilação, o que possibilitou isolar as frações que apresentassem propriedades físico-químicas compatíveis com àquelas especificados para combustíveis baseados no petróleo. Os produtos do craqueamento do óleo de mamona apresentaram maior rendimento da fração pesada e maior percentual de ácidos graxos. A identificação dos diferentes produtos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico foi feita por CG-MS, sendo identificados alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos, mas não foram detectados compostos aromáticos.

O craqueamento térmico de banha de porco realizado em um micro reator de leito fixo suportado com lã de vidro, operando com variação de fluxo de gás nitrogênio, pressão atmosférica e temperatura de 600°C e 800 °C, foi descrito por Adabanjo et. al. (2005). A finalidade dos autores foi mostrar o potencial em se obter um biocombustível com propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo a partir do craqueamento de gordura animal, pois o produto obtido apresentou índice de cetano de 46,

massa específica de 860 Kg.m^{-3} , viscosidade $4,5 \text{ mPa.s}$ e alto valor calorífico de 40 MJ/Kg .

1.4.4.2 Craqueamento Termo-Catalítico

O craqueamento termo-catalítico, como anteriormente mencionado, é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos, resultando em seletividade dos produtos de craqueamento. Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras. Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, argilas pilarizadas, carbonato de cálcio, sílica, alumina, e a mistura destes (VONGHIA et.al., 1995; KATIKANENI et. al., 1995; IDEM et. al., 1997; DANDIK, AKSOY, 1998; SANG et. al., 2003; MALHER, BRESSLER, 2007).

As zeólitas vêm sendo bastante estudadas como catalisadores na conversão de óleos vegetais ou gorduras em hidrocarbonetos. (DANDIK et. al., 1998; KATIKANENI et. al., 1995; KATITANENI et. al., 1996; SANG et. al., 2003, TAWAIQ et. al., 1999; TAWAIQ et. al.; SANTOS, FERREIRA, 1999). Estes catalisadores são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos formados pela combinação tridimensional de tetraedro de SiO_4 e AlO_4 , unidos entre si por átomos de oxigênio. Estes tetraedros se reúnem dando origem a formas poliédricas mais complexas, que irão se associar na formação de cela unitária das diferentes estruturas. A estrutura porosa confere às zeólitas uma alta seletividade, que também depende das propriedades intrínsecas dos sítios ativos. Sua estrutura permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, dentro dos canais e cavidades, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (GUISNET, RIBEIRO, 2004).

Entre as zeólitas utilizadas no craqueamento termo-catalítico de biomassa se destaca a HZSM-5, a qual vem sendo empregada na

conversão de óleos vegetais em hidrocarbonetos na faixa da gasolina. A HZSM-5, por apresentar elevada acidez (grande número de sítios ácidos de Bronsted e Lewis) acoplada à sua alta seletividade (relacionada a uma rede de canais internos com diâmetro bem definido), ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e principalmente aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno, comparáveis à fração da gasolina do petróleo (MAHER, BRESSLER, 2007; IDEM, R. O et. al., 1997).

O primeiro estudo utilizando HZSM-5 para converter óleos vegetais em hidrocarbonetos foi realizado por Weisz et. al. (1979). Neste trabalho os óleos de amendoim, milho, rícino e jojoba foram submetidos ao craqueamento termo-catalítico, em temperaturas de 400°C a 500°C, sob pressão atmosférica, resultando em uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com pontos de ebulição menor que 170°C. Nestes casos, foi alcançado alto grau de conversão em aromáticos BTX (benzeno, tolueno e xilenos). A mistura produzida era similar à produzida na conversão seletiva do metanol em unidades de hidrocarbonetos, e constitui uma gasolina de alta qualidade de octanagem.

Katitaneni et.al. (1995) investigaram a conversão catalítica de óleo de canola usando HZSM-5 e variedades de híbridos. As reações foram conduzidas em reator de leito fixo, operando a pressão atmosférica e temperaturas de 400°C a 550°C. Os resultados mostraram altos rendimentos de conversão do óleo de canola, que variou de 81% a 100%, e um produto líquido contendo 74-87% em peso de aromáticos. Isto mostra a eficiência do catalisador HZSM-5 em obter-se gasolina a partir de óleos vegetais.

Diferentes tipos de zeólitas têm sido estudadas na tentativa de minimizar a fração gasosa e maximizar a fração líquida. Uma das alternativas são os catalisadores mesoporosos, como a MCM-4, o qual tem mostrado seletividade para a produção de olefinas C5. De uma maneira geral os catalisadores mesoporosos resultam em menor formação de produtos gasosos, entretanto mostra maior seletividade para a obtenção de hidrocarbonetos lineares da faixa de ponto de ebulição do óleo diesel em detrimento aos da gasolina (TWAIQ et. al., 2003).

Santos e Ferreira (1998) apresentam resultados relativos à decomposição catalítica do óleo de soja, utilizando catalisadores com diferentes estruturas zeolítica, tais como H-Mordenita, HZSM-5, USY e sílica-alumina amorfa (H-SAA), relacionando-se seletividade e a estabilidade catalítica com as características físico-químicas destes catalisadores. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a distribuição e a natureza dos sítios ácidos nas zeólitas influenciaram na distribuição dos produtos, observando-se que a predominância da acidez de Brønsted apresentada por USY e HZSM-5 conduziu a produtos compostos essencialmente de hidrocarbonetos aromáticos, com rendimento de 76% e 74 % respectivamente. O uso de H-mordentina proporcionou baixo rendimento catalítico para produção de aromáticos devido a sua estrutura porosa unidimensional, que lhe confere grande sensibilidade à desativação pela formação de coque. Entretanto, a estrutura amorfa e a baixa área específica apresentada pela H-SAA conduziram a um produto rico em hidrocarbonetos alifáticos, com rendimento de 64%.

De acordo com Vonghia et. al. (1995) a alumina ativada (γ -alumina) mostra-se eficiente catalisador na descarboxilação de ácidos graxos, à pressão atmosférica e a temperatura de 450°C. Neste trabalho foi realizado o craqueamento do óleo de canola resultando em um produto líquido rico em hidrocarbonetos alifáticos.

Catalisadores com metais de transição têm sido usados para produzir hidrocarbonetos na faixa do diesel de petróleo a partir de triacilglicerídeos (MALHER, BRESSLER, 2007). Esses catalisadores são tradicionalmente usados no processo de hidrotreatamento na indústria de óleos pesados em temperatura entre 350°C a 450°C com alta pressão parcial de hidrogênio (1-25 MPa). Da Rocha Filho et. al. (1993) realizaram estudos utilizando NiMo/Al₂O₃ como catalisador no craqueamento dos óleos de buriti, maracujá, tucumã, babaçu e soja. As reações foram feitas em um reator de batelada, a temperatura entre 350°C -450°C e pressões entre 7-14 MPa, obtendo-se conversão de 65,3-76,8 % em peso de alcanos, principalmente com cadeia carbônica de 11 a 18 átomos.

Catalisadores básicos também têm sido usados no craqueamento de óleos vegetais, tais como óxido de cálcio, magnésio e carbonato de sódio. Idem et. al. (1997) examinou como a basicidade dos catalisadores, MgO e CaO, afetava a distribuição dos produtos formados. Os resultados mostraram que a presença de centros básicos inibe a reação de craqueamento secundário e geram grande quantidade de óleo residual.

No trabalho de Dandik; Aksoy (1998) o craqueamento do óleo de girassol residual foi realizado em reator equipado com coluna de fracionamento empacotada em diferentes comprimentos, à temperatura de 400°C e 420°C, na presença de diferentes concentrações de carbonato de sódio. A conversão do óleo foi alta (42-83%) e a distribuição dos produtos dependeu fortemente da temperatura de reação, do comprimento da coluna empacotada e da quantidade de catalisador. Os melhores resultados de conversão e produção de hidrocarbonetos líquidos foram obtidos com alta temperatura, alto conteúdo de carbonato e menor comprimento de coluna empacotada.

Portanto, observa-se através dos estudos do craqueamento termo-catalítico dos óleos vegetais, que o rendimento e a distribuição final dos produtos são fortemente dependentes das variáveis operacionais, tais como temperatura de reação, pressão, tipo de reator, tempo de residência e composição da matéria-prima, e também das características dos catalisadores utilizados, tais como tipos de centros ácidos, força e distribuição dos sítios ácidos, tamanho e estrutura de poros, forma seletiva e área superficial, sendo possível ter seletividade na obtenção dos produtos do craqueamento pelo controle e otimização dessas variáveis do processo.

1.4.4.3 Mecanismos Reacionais Propostos

Durante o processo de craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais ou gorduras animais, diversas classes de compostos são produzidas, as quais incluem alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos. A fim de compreender melhor a

formação destes compostos vários mecanismos reacionais foram propostos, sendo que em 1947 os chineses Chang e Wan propuseram o primeiro mecanismo reacional para decomposição térmica de triacilglicerídeos saturados.

O mecanismo proposto por Chang; Wan (1947) baseia-se em 16 etapas de reações, tais como decomposição dos triacilglicerídeos, decomposição dos ácidos graxos, cetenos e acroleína, alquilação, aromatização e isomerização de parafinas, polimerização de olefinas, entre outras, representadas pela Figura 5.

Através da seqüência de reações (Figura 5) verifica-se que grandes quantidades de ácidos graxos, acroleína e cetenos são formados a partir da decomposição do triacilglicerídeos, de acordo com a etapa 1. Posteriormente as espécies ácidas são rapidamente decompostas como indicam as etapas 2 e 3. A partir dos produtos formados na degradação as espécies ácidas (etapa 2 e 3), vários outros tipos de reações sucessivas irão ocorrer, sendo que as etapas 6 e 11 são provavelmente as principais responsáveis pela formação de combustível líquido constituídos de hidrocarbonetos particularmente na fração gasolina.

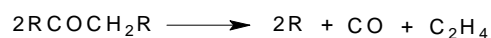
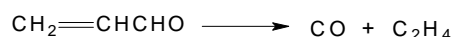
1. Decomposição do triacilglicerídeo



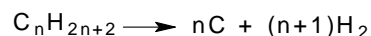
2. Decomposição dos ácidos graxos



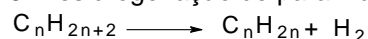
3. Decomposição de cetenos e acroleína



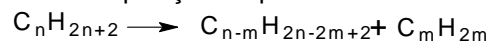
4. Decomposição em elementos



5. Desidrogenação de parafinas

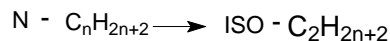


6. Decomposição de parafinas

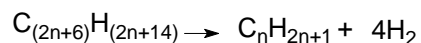


7. Alquilação de parafinas, o reverso de (6)

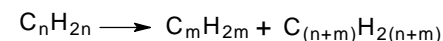
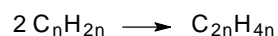
8. Isomerização de parafinas



9. Ciclização aromática de parafinas



10. Polimerização de olefinas



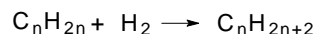
11. Despolimerização de olefinas, reverso de (10)

12. Decomposição de olefinas em di-olefinas

13. Decomposição de olefinas em hidrocarbonetos acetilênicos

14. Aromatização ou ciclização de olefinas

15. Hidrogenização de olefinas



16. Isomerização de olefinas

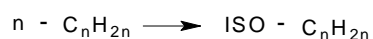


Figura 5. Mecanismos de decomposição proposto por Chang; Wan (1947).

Segundo vários autores, o craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais ou gorduras animais ocorrem em duas etapas sucessivas e distintas: na primeira etapa, conhecida como craqueamento primário, ocorre à decomposição das moléculas dos triacilglicerídeos produzindo espécies ácidas; já a segunda etapa é caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos na primeira etapa levando a formação de misturas de hidrocarbonetos com propriedades similares aos produtos petrolíferos, sendo esta etapa denominada de craqueamento secundário (CHANG; WAN, 1947; ALENCAR et. al., 1983; IDEM et. al. 1996).

Dois mecanismos foram propostos a fim de explicar a etapa de craqueamento primário, na qual ocorre a quebra das ligações C-O entre a parte acilglicéridica da cadeia do triacilglicerídeo levando a formação das espécies ácidas. Os mecanismos propostos foram: eliminação de hidrogênio beta (β) e transferência de hidrogênio gama (γ) (VONGHIA et. al., 1995; KLOPROGGE et. al., 2005; MAHER, BRESSLER, 2007).

No mecanismo proposto para eliminação de hidrogênio β (Figura 6) há a formação de ácidos carboxílicos, ceteno e acroleína, através da transferência de um hidrogênio na posição β em relação a uma carbonila de uma das cadeias do triacilglicerídeo levando a formação de um intermediário instável, e posteriormente ocorrem duas eliminações betas e um rearranjo resultando nos produtos finais.

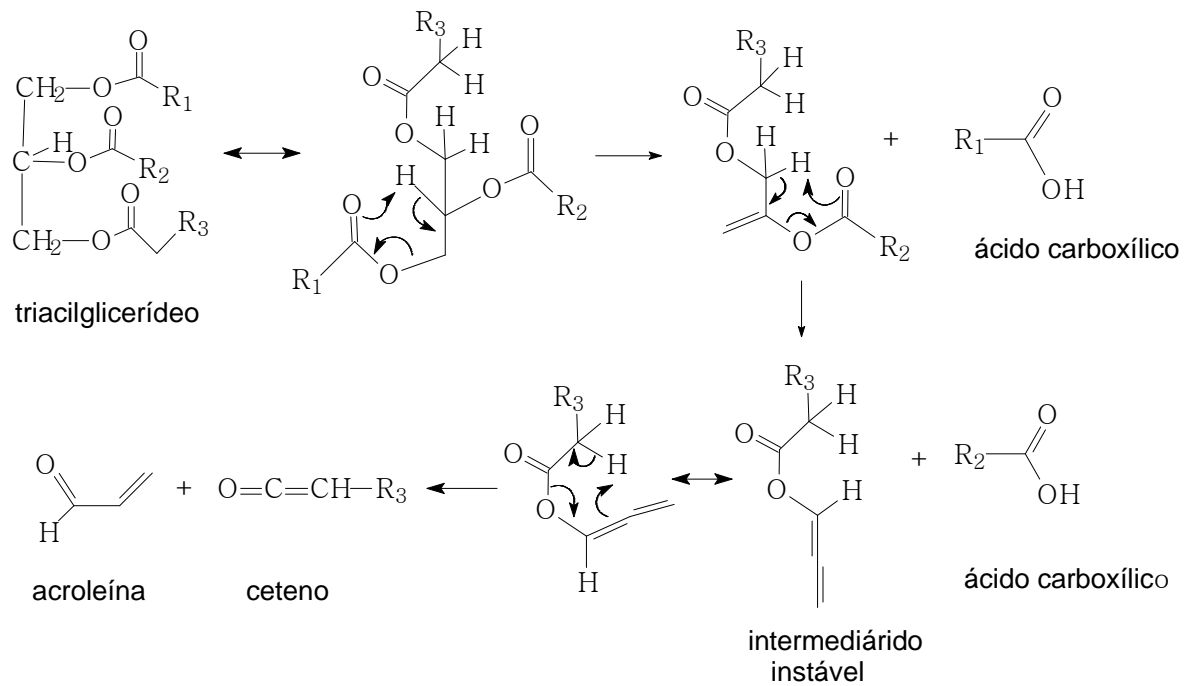


Figura 6. Mecanismo de eliminação de hidrogênio β .

Na transferência de hidrogênio γ (Figura 7) uma ou mais cadeias do triacilglicerídeo produz diretamente alcenos. Neste mecanismo ocorre a formação de um alceno terminal pela transferência de um hidrogênio na posição gama em relação à carbonila pertencente a mesma cadeia, gerando como subproduto uma molécula de “triacetina”, a qual é decomposto termicamente em reações posteriores, não sendo observada no produto final.

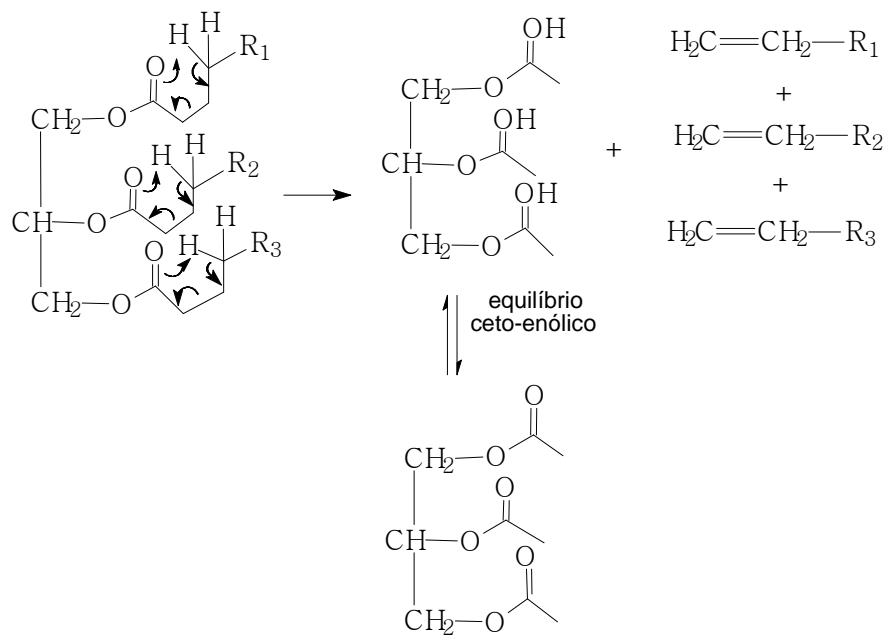


Figura 7. Mecanismo da transferência de hidrogênio γ .

As duas rotas reacionais podem ocorrer antes ou depois uma da outra, apesar de ser possível somente uma eliminação β por molécula de triacilglicerídeo, enquanto que a transferência de hidrogênio γ poderá ocorrer em todas as cadeias do triacilglicerídeo produzindo alcenos.

A degradação dos ácidos carboxílicos, observado durante o craqueamento secundário, pode ocorrer por meio de duas reações: a descarboxilação e a descarbonização. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono e na descarbonização são formados alcenos, água e monóxido de carbono (Figura 8). Os dois mecanismos ocorrem simultaneamente durante o processo de craqueamento.

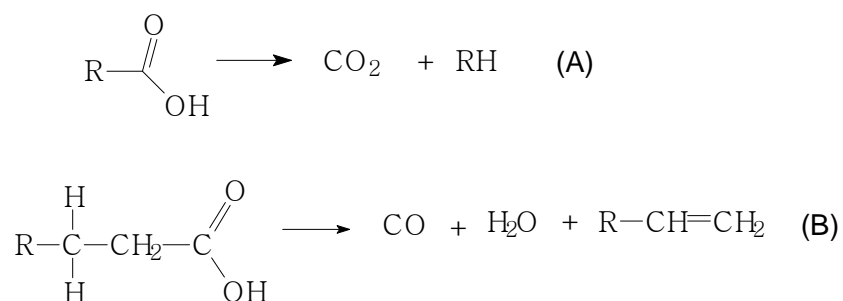


Figura 8. Mecanismo para degradação dos ácidos carboxílicos via reações de descarboxilação (A) e descarbonização (B).

Segundo Schwab et. al. (1988) os produtos formados pelo craqueamento de triacilglicerídeos insaturados são gerados através de reações via radical livre ou íons carbônio, conforme demonstrado na Figura 9. Séries homologas de alcanos e alcenos são formados a partir da descarboxilação (perda de dióxido de carbono) do radical RCOO proveniente do triacilglicerídeo. O radical R a partir do desproporcionalmente e eliminação de etileno gera alcanos e alcenos com número ímpar de carbonos. A presença de insaturação aumenta a quebra da ligação na posição α,β da insaturação. A formação de aromáticos é explicada pela reação de Diels-Alder, na qual um dieno conjugado se adiciona a um alceno para produzir derivados de ciclohexeno, que posteriormente são desidrogenados a aromáticos. Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento dos óleos vegetais provavelmente resultam da quebra da parte acilglicéridica.

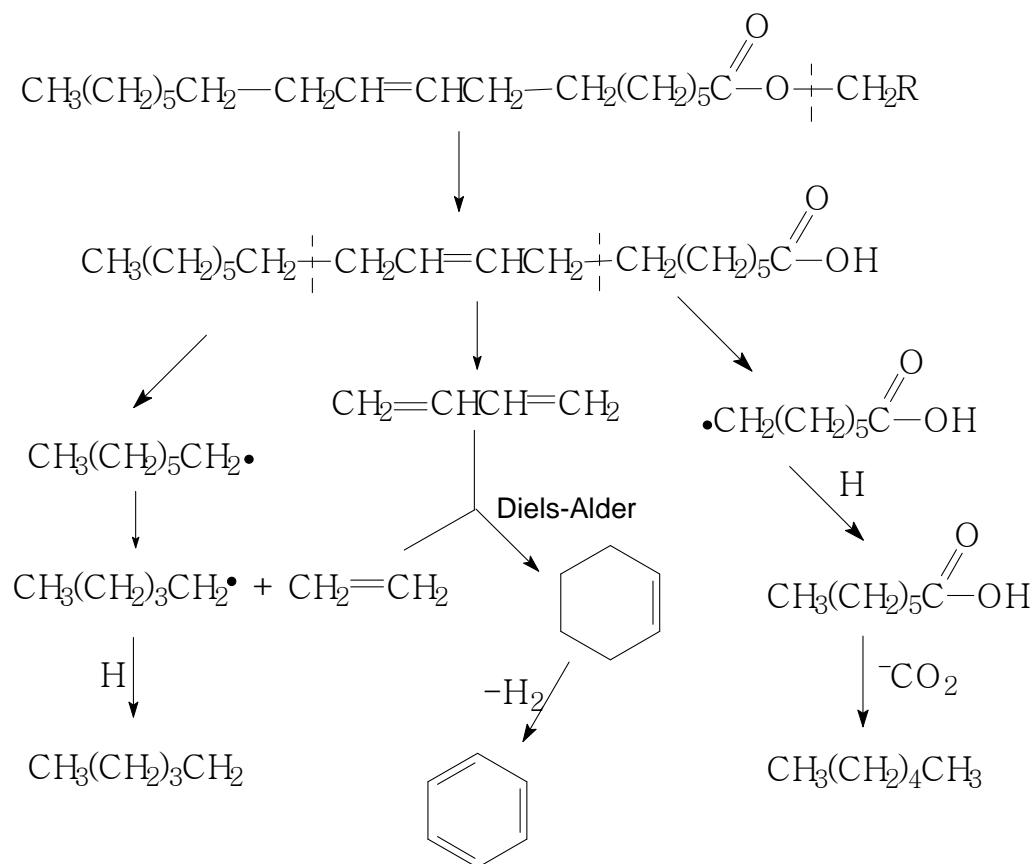


Figura 9. Mecanismo reacional da decomposição de triacilglicerídeos proposto por Schwab et. al. , 1988.

Os estudos sobre os mecanismos reacionais mostram a complexidade do craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais e os diversos produtos formados. Este fato deve-se a variedade de estrutura dos triacilglicerídeos e das várias possibilidades de reações sucessivas que podem ocorrer, dependendo das condições reacionais utilizadas, notadamente no que se refere à temperatura e as características físico-químicas do catalisador empregado.

1.5 Bauxita

A busca por catalisadores de elevada acidez e de baixo custo para a produção de biocombustíveis com propriedades físico-químicas similares aos derivados do petróleo levou a escolha da bauxita como catalisador utilizado neste trabalho.

A bauxita foi descoberta em 1821 por Pierre Berthier (1782-1861), que foi professor e chefe do Laboratório Mineralógico e Químico da Escola de Minas de Paris, que lhe deu este nome devido ao local do descobrimento, uma vila chamada Les Baux de Provence, na França meridional (GONÇALVES, 1996).

Segundo Santos (1975) o nome bauxita é dada à espécie mineralógica de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, que nunca foi encontrada na natureza como mineral, ou produzido artificialmente. O termo correto para designar rochas ricas em alumina hidratada é bauxito. A linguagem utilizada na mineração e processamento para jazidas ricas em óxidos de alumínio é chamada igualmente de bauxita. Para manter esta linguagem corrente do meio minerário e industrial é que este último termo será utilizado ao longo deste trabalho, em detrimento da designação bauxito de Santos (1975).

Bauxita é uma rocha residual constituída essencialmente por um ou mais minerais de hidróxidos de alumínio - gibbsita $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, diásporo $\alpha\text{-AlO(OH)}$, boehmita $\gamma\text{-AlO(OH)}$ – óxidos e hidróxidos de ferro, sílica, argilominerais, óxidos de titânio, minerais residuais e traços de outros elementos (SANTOS, P. S., 1975).

A concentração dos minerais de alumínio presentes na bauxita varia principalmente em função da gênese dos depósitos. Na Europa (França e Grécia) predomina a boehmita, e na China, Hungria e Romênia os jazimentos são formados predominantemente por diásporos. Nas regiões de clima tropical como Brasil, Guiana, Jamaica e alguns países africanos os jazimentos são compostos predominantemente por gibbsita (CONSTANTINO et. al., 2002).

As reservas mundiais de bauxita foram em torno de 34 bilhões de toneladas em 2007. As reservas brasileiras alcançaram 3,6 bilhões de toneladas, que corresponde a 10,6 % do total, situando o Brasil em terceiro lugar em relação às reservas mundiais. As maiores reservas estão na Guiné com 8,6 bilhões de toneladas e na Austrália com 7,9 bilhões de toneladas, o que representa, respectivamente, 25,4 e 23,3 % do total (Sumário Mineral, 2008).

A produção mundial de bauxita em 2007 foi de 190 milhões de toneladas, num cenário em que o Brasil é o terceiro maior produtor do minério com a produção de aproximadamente 27 milhões de toneladas, o que significa 12,6 % da produção mundial. A Austrália é o maior produtor, com uma produção de 64 milhões de toneladas em 2007, que corresponde a 33 % da produção mundial, seguida da China com uma produção de 32 milhões de toneladas, correspondendo a 17 % (Panorama Mineral Brasileiro, 2008).

No Brasil a Mineração Rio do Norte - MRN é a principal empresa produtora de bauxita respondendo por 78,1 %, seguida da Companhia Brasileira do Alumínio – CBA do grupo Voltorantim com 12,5 %, Vale com 8,1 % e Mineração Curimbaba com 1,3 % da produção nacional (MÁRTIRES, 2008).

Mais de 90 % da produção mundial de bauxita é utilizada para produção de alumina pelo processo Bayer, visando principalmente à redução ao alumínio metálico (85%). O restante da produção (10%) destina-se a vários setores de produtos não metálicos como: refratários, abrasivos, cimentos, químicos e fabricação de aço, conforme representado na Figura 10.

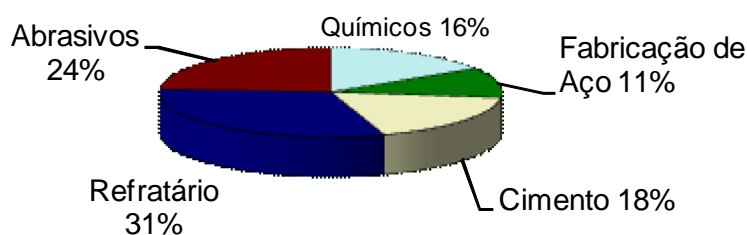


Figura 10. Panorama do mercado de bauxita de uso não metalúrgico (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

As bauxitas são classificadas de acordo a aplicação industrial e a composição química presente na matéria-prima, visando assim satisfazer especificações bastante rígidas, as quais são baseadas nas necessidades do processo e nas propriedades especiais do produto final. As características químicas desejáveis nas bauxitas para uso em refratários são mais rigorosas, comparadas às demais aplicações desta matéria-prima, e apenas uma pequena parcela das reservas mundiais são adequadas à indústria de refratários. A Tabela 2 apresenta as especificações da bauxita para uso como refratário e outros setores.

Tabela 2. Especificações para bauxita *in natura* utilizada em diversos setores da indústria (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Aplicações	Principais Óxidos (%)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Metalúrgica	50-55	0-15	0-15	0-6
Cimentos	45-55	Max. 6	20-30	3
Abrasivos	Min. 55	Max. 5	Max. 6	Min 2,5
Químicos	Min. 55-58	Max. 5-15	Max. 2	0-6
Refratários	Min. 59-61	Max. 1,5-5,5	Max. 2	Max 2,5

As bauxitas em seu estado natural não têm sido consideradas satisfatórias para a aplicação industrial. Desta forma faz-se necessário uma etapa de calcinação da bauxita “*in natura*” com os seguintes objetivos: obter a completa eliminação da água presente no minério e formar as fases alfa-alumina e mulita, que aumentam a refratariedade, densidade e consistência do material (AQUINO, 2007).

A bauxita ativada termicamente em uma temperatura de aproximadamente 1200°C, granulada, em uma faixa de dimensões adequada, pode ser usada como adsorvente clarificador ou branqueador para as seguintes finalidades: no refino de óleos lubrificantes, adsorção cromatográfica, como suporte de catalisadores, como agente desidratante, como catalisador para reações de dessulfurização, desfluorização, craqueamento, desidratação e desidrogenação, na indústria petroquímica, na clarificação de parafina e querosene de aviação (HEINEMANN et. al., 1946; HEINEMANN et. al., 1949; SANTOS P. S., 1975).

Durante o processo de calcinação das bauxitas várias são as modificações químicas e físicas que ocorrem no material. Inicialmente, a fase principal, gibbsita, perde hidroxilas na forma de água em aproximadamente 350°C, originando óxidos de alumínio metaestáveis, como pode ser observado na Figura 10.

Em temperaturas um pouco mais baixas (cerca de 300°C), uma pequena quantidade de gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) transforma-se em boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), que também irá contribuir para a formação de óxidos de alumínio metaestáveis a partir de 530°C. Em temperaturas entre 900°C a 1000°C, inicia-se a transformação destes óxidos de transição em alfa-alumina, também conhecida como corídon, através de reações via estado sólido, que irá se completar somente acima de 1100 °C.

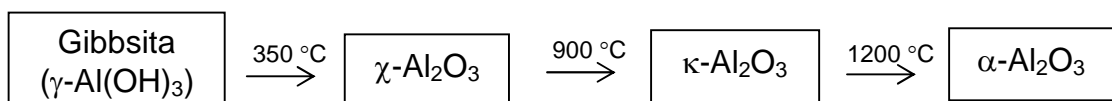


Figura 11. Seqüência de reações em estado sólido que acompanham a transformação da gibbsita em alfa-alumina (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

O teor de óxido de titânio (TiO_2) presente na bauxita “*in natura*” encontra-se na forma de anátasio, o qual transforma-se lentamente em rutilo. A transformação anatásio-rutilo é uma transformação de uma fase metaestável para a fase estável. Este processo se inicia a temperatura acima de 400°C finalizando apenas a 1100°C (OGASAWASA, T.; SANTOS, J. G., 2007).

Acima de 1000°C , inicia-se interação entre fases cristalinas e amorfas presentes. Uma fase líquida, rica em SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 , começa a se formar em 1100°C . A 1200°C a fase alfa-alumina atinge seu máximo teor, de 75% em peso. A medida que a temperatura aumenta, mais Al_2O_3 difunde-se da fase alfa para o líquido. Quando o mesmo encontra-se saturado de Al_2O_3 , a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) inicia sua cristalização, alcançando seu nível máximo (20 a 30%) a 1500°C , ao mesmo tempo em que o teor de alumina-alfa decresce, chegando a 60-65% a 1580°C . Esta correlação inversa, indicando que a maior proporção de mulita formada é resultado da reação de dissolução/precipitação entre os óxidos Al_2O_3 e SiO_2 (PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000).

Outro tratamento que pode ser empregado a fim de melhorar as propriedades químicas e texturais de alguns catalisadores heterogêneos é o tratamento químico, realizado por meio da ativação com ácidos inorgânicos, geralmente, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Este tipo de tratamento é normalmente realizado em argila da classe esmectita ou montmorilonita.

A ativação ácida de uma forma geral propicia o aumento da área específica, devido à desorganização da estrutura, pela eliminação de diversas impurezas minerais e pela criação de mesoporos. Além disto, ocorre a substituição de cátions alcalinos e/ou alcalinos-terrosos, presentes na estrutura cristalina ou como cátions intercalados trocáveis, por cátions hidrônio, H_3O^+ . Dessa forma, os tratamentos ácidos têm sido usados para se obter sólidos mais ácidos e com maior porosidade, propriedades que influenciam na aplicação desses materiais como catalisadores ácidos (REZENDE, M. J. C., 2006; GERRA, S. R., 2006; FERNANDES et. al., 2007; SANTOS, P. S., 1975).

Silva e Garla (1998) estudaram o potencial químico do caulim submetido a lixiviações com ácido clorídrico em concentrações variando entre 1,0 e 5,0 mol.L⁻¹, para catalisar reações de isomerização do ciclohexeno. Verificou-se que os catalisadores obtidos após a lixiviação ácida apresentaram áreas específicas maiores do que a caulinita “*in natura*” (61 m².g⁻¹) e que a lixiviação com a solução ácida mais concentrada levou a um aumento de 28% da área específica. Para todos os catalisadores obtidos a conversão catalítica foi maior que 70%, observando que atividade de conversão cresceu com o aumento da concentração do ácido usado na lixiviação.

Nos trabalhos de Baraúna (2006) e Rezende (2006) também observou-se o mesmo comportamento em relação ao aumento da área específica das argilas estudadas quando tratadas com ácidos inorgânicos. Baraúna (2006) obteve um aumento de 4,9 vezes na área superficial específica da argila esmectita após ativação com ácido clorídrico. Rezende (2006) obteve um aumento de 22% na área específica da argila esmectita após o tratamento com ácido sulfúrico.

Em 2004, Folleto et. al. demonstraram que a argila bentonita da Argentina pode ser ativada por tratamento com ácido sulfúrico e adquirir poder descorante para óleo de soja equivalente a um produto comercial utilizado nas indústrias de refino de óleos. Através das técnicas de análise química, térmica e infravermelho pode-se observar as principais alterações estruturais ocorridas após ataque ácido da bentonita. Observa-se que o aumento da capacidade da bentonita no descoramento do óleo aumenta à medida que se extrai os cátions octaédricos da estrutura da bentonita, com o aumento da porcentagem de destruição da folha octaédrica e com a diminuição da razão Si-O-Al/Si-O-Si, indicando que o ataque ácido vai removendo o cátion Al e aumentando o poder clarificante da argila.

2. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste no estudo dos processos de craqueamento térmico e termo-catalítico de óleos vegetais para a obtenção de biocombustíveis alternativos aos combustíveis fósseis. A proposta consiste em utilizar um catalisador de baixo custo, no caso das bauxitas, e avaliar a sua potencialidade na reação de craqueamento termo-catalítico visando diminuir a presença de compostos oxigenados e a acidez do combustível final.

2.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar as bauxitas por ICP-OES, espectroscopia no infravermelho, análise térmica, difração de raios X e análise textural;
- Avaliar a eficiência do tratamento ácido proposto para bauxita calcinada termo ativada na reação de craqueamento do óleo de soja comercial;
- Otimizar os sistemas de craqueamento propostos e a quantidade de catalisador empregado a fim de determinar a condição ótima para a reação de craqueamento;

- Determinar a composição química e a acidez dos biocombustíveis produzidos;
- Avaliar o potencial de se utilizar óleo vegetal residual no craqueamento termo-catalítico empregando as condições reacionais otimizadas a fim de produzir combustíveis semelhantes aos derivados do petróleo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Matéria prima

A matéria prima utilizada no início dos estudos de craqueamento térmico e termo-catalítico foi o óleo de soja refinado adquirido no comércio local, e posteriormente realizaram-se testes de craqueamento com óleo vegetal residual doado por rede de “fast food” local

3.2 Catalisador

O catalisador empregado no processo de craqueamento termo-catalítico foi a bauxita calcinada termo-ativada e bauxita “*in natura*” fornecida pela Mineradora Curimbaba (Poços de Caldas, MG). O processo de calcinação realizado pela empresa para obtenção da bauxita calcinada termo ativada foi realizado em forno rotativo, no qual a temperatura é de aproximadamente 1100°C.

3.3 Ativação ácida da bauxita

Para a ativação ácida da bauxita calcinada termo ativada foram utilizadas soluções de ácido clorídrico nas concentrações de 1,0 mol.L⁻¹ e 4,0 mol.L⁻¹, conforme sugerido por Reddy et. al. (1999). Transferiu-se a

bauxita e a solução de ácido clorídrico na proporção de 10 % m/v para um balão de fundo redondo conectado a um condensador de bolas. A mistura foi aquecida, em manta aquecedora, a 90°C por 2 horas. Em seguida, a mistura foi resfriada e a bauxita foi removida por filtração à vácuo, submetida a sucessivas lavagens com água destilada até o filtrado apresentar pH neutro. Posteriormente, a bauxita foi secada em estufa a 110°C por 6 horas. Por fim, a bauxita ativada por ácido foi mantida em dessecador até sua utilização.

3.4 Caracterização da bauxita

A caracterização das bauxitas “*in natura*” e calcinada termo-ativada da Mineradora Curimbaba e das amostras de bauxita obtidas após a ativação ácida foram realizadas utilizando as técnicas de ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado), de espectroscopia no infravermelho, análise térmica, difração de raios-X e análise textural.

3.4.1 Análise química por ICP-OES

Para efetuar a quantificação dos principais metais presentes nas amostras de bauxita, utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As amostras foram analisadas por ICP-OES Perkin Elmer OPTIMA 5300 DV com câmara Scott, nebulizador de fluxo cruzado e injetor de alumina de 2 mm. As condições do plasma e injeção de amostra e as condições de determinação dos elementos analisados encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 3 e 4.

Pesou-se 0,1000 g de bauxita previamente moída em coletor plástico de 100 mL com tampa. Adicionou-se 1,0 mL de HCl PA concentrado com agitação magnética juntamente com 4,0 mL de HF PA. Agitou-se a solução por 10 minutos e posteriormente cobriu-se o coletor com a tampa plástica. As amostras reagiram por 12 horas dentro da capela de gases sendo posteriormente passada para balão volumétrico de 100 mL de polietileno e o

volume completado com água destilada/deionizada. Retirou-se uma alíquota de 20 mL com pipeta volumétrica e colocou-se em balão volumétrico de polietileno e completou-se o volume com água destilada/deionizada. O branco analítico foi feito com água destilada/deionizada juntamente com 1% de HCl PA v/v e 4% de HF PA v/v para manter a mesma matriz das amostras.

Tabela 3. Condições operacionais para as determinações de Si, Al, Fe, Na, K, Ca e Mg por ICP-OES, nas amostras de bauxita.

Fluxo de gás do plasma	15 L/min
Fluxo de gás auxiliar	0,2 L/min
Fluxo do nebulizador	0,8 L/min
Potência da RF	1300 W
Fluxo de amostra	3 mL/min
Tempo de leitura	0,2 a 10s
Replicações	4
tempo de delay	20s

Tabela 4. Condições operacionais para determinação dos elementos químicos analisados nas amostras de bauxita.

Elemento	λ (nm)	Vista
Al	396,153	Radial
Si	251,611	Radial
Fe	238,204	Radial
Na	589,592	Axial
K	766,490	Axial
Ca	317,933	Axial
Mg	285,213	Axial

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região de infravermelho das amostras de bauxita foram feitas através de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) - Bomem Michelson MB – Serie Hartman & Braun. Para isso, as amostras foram trituradas até completa pulverização em almofariz de ágata. Em seguida, cerca de 0,002 g de cada amostra foi prensada com 0,03 g de KBr, sob pressão de 6 toneladas métricas por 2 minutos. Assim, os espectros foram registrados no modo absorbância, com 128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

3.4.3 Análise termogravimétrica

As curvas TG foram obtidas em equipamento Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851^e de 25°C até 1400°C , com massa de cada amostra em torno de 7 mg, pesadas em cadinho de α -alumina de $140\ \mu\text{L}$, e razão de aquecimento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.4 Análise estrutural por difração de raios-X

As amostras de bauxita foram secas em estufa a 120°C por 4 horas. O difratograma de raios-X foi obtido pelo método do pó, utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo DR-X6000, equipado com um tubo de raios-X, contendo uma fonte de radiação de cobre ($\lambda = 1,54056\text{ nm}$). A varredura foi contínua theta-2theta, com velocidade de $2,00\text{ graus/min}$ em intervalos de $0,02\text{ graus}$, e o intervalo de medida, em 2θ , de 10° a 80° . Para interpretação dos resultados utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) para identificação das fases.

3.4.5 Análise textural

A área superficial específica, o volume total de poros, o diâmetro médio dos poros e a distribuição de tamanho de poros foram determinados por meio de dados de adsorção de nitrogênio gasoso a diferentes pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido, em um analisador automático de adsorção física (Micromeritics ASAP-2010). Em cada análise foi utilizada uma massa de 0,2 a 0,3 g de bauxita.

A área específica foi calculada usando a equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) (WEBB, P. A.; ORR, C., 1997):

$$\frac{P}{a(P_0 - P)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \right)$$

Onde:

a = quantidade de nitrogênio adsorvido a temperatura T (mmol.g^{-1});

a_m = quantidade necessária de nitrogênio para cobrir a superfície do adsorvente com uma monocamada (mmol.g^{-1});

P_0 = pressão de saturação do nitrogênio líquido (mmHg);

P = pressão atmosférica reduzida (mmHg);

C = constante do sistema.

O volume total de poros, o diâmetro médio dos poros e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) (WEBB, P. A.; ORR, C., 1997).

3.5 Craqueamento térmico e termo-catalítico

Para entender melhor a formação dos produtos obtidos nos estudos de craqueamento térmico e termo-catalítico do óleo de soja comercial, a Figura 11 apresenta o fluxograma de coleta dos vários produtos formados nos testes de craqueamento.

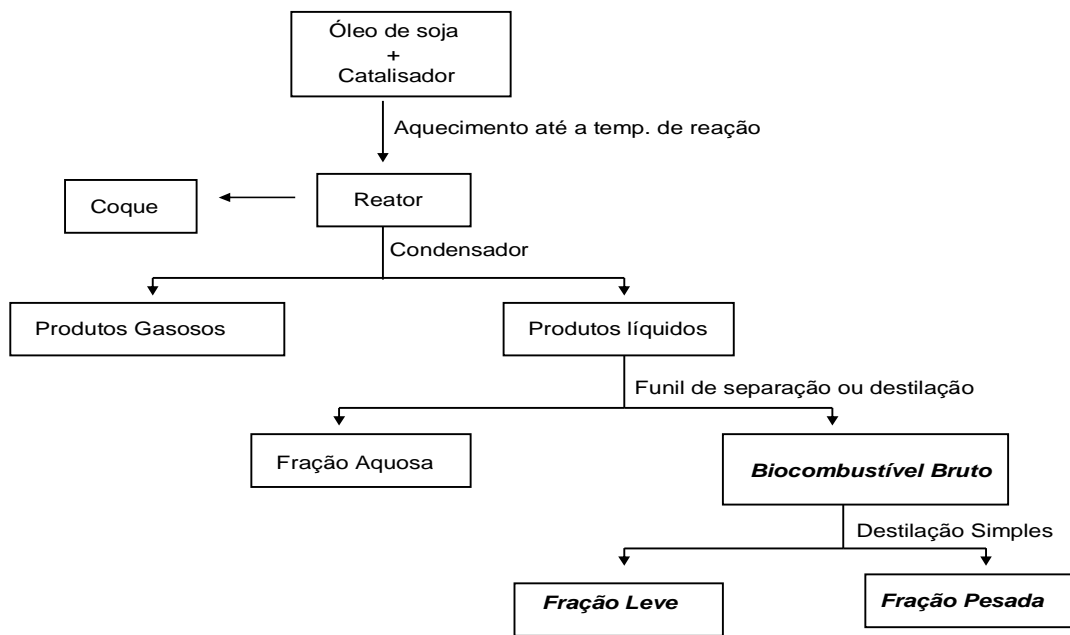


Figura 12. Fluxograma de formação e coleta dos produtos obtidos nos processos de craqueamento do óleo de soja.

As reações de craqueamento térmico e termo-catalítico do óleo de soja comercial foram realizados a temperaturas de 380°C a 400°C, sob pressão atmosférica, utilizando três diferentes sistemas denominados de: (A) craqueamento simples, (B) craqueamento simples modificado e (C) craqueamento fracionado, tal como apresentado na Figura 12.

O sistema de craqueamento simples (A) consiste de um balão de fundo redondo de duas bocas, que é utilizado como reator da reação. Em uma das bocas do balão acopla-se um condensador reto de 46 cm de comprimento e na outra conecta-se um termopar. Na saída do condensador coloca-se um balão de fundo chato, para coletar os produtos líquidos condensados.

O sistema de craqueamento simples modificado (B) se difere do sistema de craqueamento simples pelo uso de um condensador reto adicional de 25 cm de comprimento, sem passagem de água, que é acoplado ao balão de fundo redondo, promovendo a condensação das

substâncias que volatizam no decorrer do craqueamento. Isto faz com que compostos mais pesados, principalmente ácidos graxos de cadeia longa, retornem ao balão de fundo redondo e sejam novamente craqueados.

No sistema de craqueamento fracionado (C), o condensador reto do sistema (B) é substituído por uma coluna de Vigreux de 31 cm de comprimento, de maneira a intensificar o processo de condensação e de retorno ao reator de craqueamento.

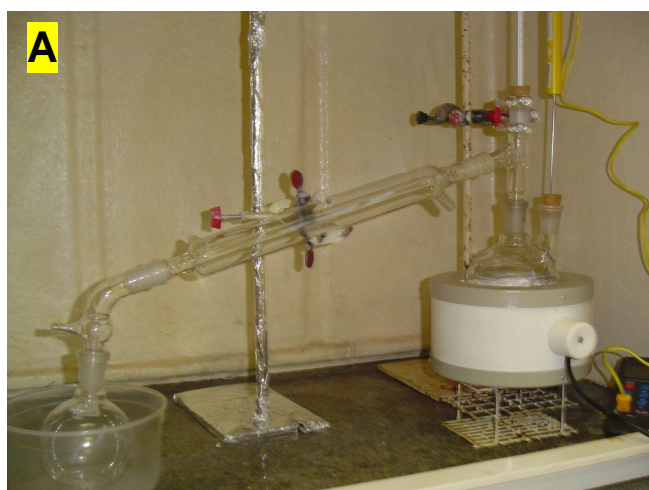


Figura 13. Sistemas empregados no processo de craqueamento: A – Sistema de Craqueamento Simples; B – Sistema de Craqueamento Simples Modificado e C – Sistema de Craqueamento Fracionado.

Os experimentos de craqueamento termo-catalítico foram realizados utilizando 200 g de óleo de soja comercial e 20 g de bauxita calcinada (10% m/m de catalisador). Os experimentos de craqueamento térmico foram feitos com a mesma massa de óleo, na ausência de catalisador. De maneira complementar, testou-se o craqueamento do óleo de soja utilizando também bauxita ativada por ácido clorídrico (vide item 2.5), bauxita calcinada, em percentuais de 20% e 30% m/m de catalisador e bauxita “*in natura*”, em percentual de 30% m/m.

A mistura reacional foi colocada no balão de fundo redondo e aquecida até a temperatura de reação (380°C a 400°C). A temperatura do sistema foi monitorada por um termopar introduzido no reator, em contato com o óleo, assim como a temperatura dos vapores, utilizando um termômetro posicionado no topo do reator.

Os produtos voláteis resultantes do craqueamento passaram por um condensador para separar a fase gasosa da fase líquida condensada. A reação foi interrompida quando todo o óleo inicialmente presente foi convertido em produtos voláteis à 380°C, restando no balão somente uma mistura de compostos de difícil vaporização, a qual foi denominada de coque.

O produto líquido composto por água e biocombustível foi coletado e submetido à separação das fases aquosa e de biocombustível. Nos casos onde o percentual de bauxita foi de 20% ou 30% a separação de fases foi feita em funil de separação. Para concentrações de catalisador na ordem de 10%, o produto líquido teve que ser submetido à destilação simples para separação das fases leve e aquosa – destiladas e separadas em funil de separação – da fase pesada.

Para o cálculo do balanço de massa utilizou-se, as seguintes equações:

$$X (\%m/m) = [(OS(g)) - C_q (g)] \div OS(g)] \times 100 \% \quad (1)$$

Onde:

X = Percentual de Conversão em Produtos Líquidos e Gasosos;

OS = Massa de Óleo Vegetal;

C_q craqueamento térmico = Massa de Coque;

C_q craqueamento termo-catalítico = Somatória das Massas de Coque e Catalisador;

$$R(\%m/m) = \{ [OS (g) - (C_q(g) - A (g)) \div OS] \times 100 \quad (2)$$

Onde:

R = Percentual de Conversão em Biocombustíveis Líquido e Gasosos;

A = Massa da Fração Aquosa;

$$W(\%m/m) = [Y (g) \div OS (g)] \times 100 \% \quad (3)$$

Onde:

W = Percentual do produto Y;

Y = Massa ou de Biocombustível, ou de coque, ou de produtos gasosos, ou de fração aquosa, ou de fração pesada ou de fração leve da destilação do biocombustível;

A massa dos produtos gasosos foi estimada pela diferença entre a massa inicial de óleo e a somatória das massas de biocombustível, fração aquosa e coque.

3.6 Análise dos produtos de craqueamento

As análises dos produtos obtidos pelos processos de craqueamento térmico e termo-catalítico foram realizadas em Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu acoplado a espectrômetro de massas QP5050A Shimadzu. Para as análises dos biocombustíveis brutos e das frações pesadas das destilações dos biocombustíveis utilizou-se uma coluna capilar DB-1 (polimetilsiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de fase estacionária. Utilizou-se hélio como gás de arraste à vazão de 0,5mL.min⁻¹, velocidade linear de 25 cm.s⁻¹ e pressão de 10,4 KPa. O injetor foi utilizado no modo "split", à temperatura de 280°C e razão de split de 1:100, para um volume injetado de amostra de 0,5 μ L. A

programação do forno foi de 60°C por 5 min, sendo aquecido a 5°C.min⁻¹ até 150°C, posteriormente a 10°C.min⁻¹ até 300°C, permanecendo nesta temperatura por 27 min. O tempo total de análise foi de 60 minutos.

Para as análises das frações leves obtidas das destilações dos biocombustíveis brutos foi utilizada uma coluna HP-1 (polimetilsiloxano) com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 1,0 µm de espessura de fase estacionária. O forno operou sob temperatura inicial de 45°C, sendo aquecido a 1,5°C.min⁻¹ até 70°C, e em seguida à 5°C.min⁻¹ até 120°C, permanecendo nesta temperatura por 7 min, e finalmente à 6°C.min⁻¹ até 270°C, permanecendo nesta temperatura por 7 min. O tempo total de análise foi de 65,57 minutos. As temperaturas do injetor e da interface do espectrômetro de massas foram, respectivamente, 180 °C e 200 °C. Utilizou-se hélio como gás de arraste a velocidade linear de 25 cm.s⁻¹, pressão de 94,6 KPa, vazão de 0,5 mL.min⁻¹ e sistema de injeção no modo “split” na razão de split de 1:100, para o volume injetado de 1µL. O detector seletivo de massas foi operado no modo de impacto eletrônico (EI) com energia de 70 eV, modo Scan (0,5 scans por minuto) e com monitoramento de íons na faixa de massa de 15 a 350 u.m.a. para as frações leves dos biocombustíveis, e entre 40 a 500 u.m.a para os biocombustíveis brutos e frações pesadas dos biocombustíveis.

3.7 Determinação do índice de acidez

Determinou-se o índice de acidez dos biocombustíveis brutos e das frações leves e pesadas resultantes de destilação dos biocombustíveis brutos usando o método AOCS Ca 5^a – 40 (2002). Para isso, preparou-se uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ em água previamente fervida. Em seguida, foi padronizada com equimolar de biftalato ácido de potássio (KHC₈H₄O₄). Posteriormente, pesou-se 3,525 ± 0,001 g de cada amostra num erlenmeyer, adicionou-se 100 mL de álcool etílico (99,5%) previamente neutralizado e 2 mL da solução da fenolftaleína como indicador. Finalmente, titulou-se com a solução padrão de NaOH 1 mol.L⁻¹ até atingir coloração rósea.

Determinou-se o índice de acidez empregando a seguinte equação:

$$I. A. = (C_{\text{NaOH}} \cdot V \cdot 56,1) \div m$$

Onde:

I.A. = índice de acidez

C_{NaOH} = concentração da solução de NaOH (mol.L^{-1})

V = volume de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL)

m = massa de amostra (g)

O resultado é expresso em miligrama de KOH por grama de amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No trabalho que foi desenvolvido, foram preparados catalisadores a base de bauxita, ativadas com diferentes concentrações de ácido. Estes materiais foram caracterizados por diferentes técnicas físicas e químicas que se complementaram no sentido de se conhecer sua composição química, sua estrutura, seu grau de porosidade, bem como, suas atividades catalíticas. Tais informações obtidas possibilitaram entendimento de suas propriedades catalíticas, quanto a sua reatividade frente reações de craqueamento termo-catalítico de substratos de óleo de soja comercial e óleo vegetal residual.

4.1 Caracterização da bauxita

4.1.1 Composição química por ICP-OES

As amostras de bauxita fornecida pela Mineração Curimbaba foram a bauxita "*in natura*" e a bauxita calcinada termo ativada, as quais apresentam granulometria igual a 20/60 mesh. A bauxita calcinada termo ativada foi submetida a tratamento com ácido clorídrico em concentrações de 1 mol.L⁻¹ e 4 mol.L⁻¹. A composição química das bauxitas estudadas neste trabalho foi obtida através das análises por ICP-OES, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Composição percentual dos principais elementos químicos presentes nas amostras de bauxita.

Amostra	Percentual em massa (%)						
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	K	Na
Bauxita "in natura"	28,31	5,07	4,90	0,04	0,01	0,23	0,11
Bauxita calcinada termo ativada	35,88	6,01	5,77	0,08	0,02	0,32	0,10
Bauxita ativada com HCl 1 mol.L⁻¹	35,31	6,48	5,97	0,08	0,02	0,36	0,11
Bauxita ativada com HCl 4mol.L⁻¹	33,77	9,78	0,47	0,11	0,02	0,32	0,13

Na análise da bauxita "in natura" por ICP-OES (Tabela 5) detectou-se grande concentração de alumínio, 28,31% em massa, 5,07% de silício e 4,90% de ferro. Os demais elementos presentes (Ca, Mg, K e Na) apresentam concentração abaixo de 1%. A análise demonstra que o percentual de alumínio é predominante sobre os outros elementos presente, indicando um material de elevada acidez apresentando sítios ácidos de Lewis, podendo assim resultar em seletividade de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, comparáveis à fração gasolina do petróleo (IDEM et. al., 1997).

A concentração de ferro confere à bauxita coloração vermelha. A cor das bauxitas depende do teor de ferro e de outras impurezas presentes, sendo as mais comuns as bauxitas vermelhas, ricas em óxidos e hidróxidos de ferro e pobres em sílica; as bauxitas brancas e cinzas, pobres em ferro e ricas em sílica, e as bauxitas marrons, ricas em ferro e pobres em sílica, com teor apreciável em matéria orgânica, que podem ser classificadas também como argilas aluminosas (SANTOS, 1989).

Para a amostra de bauxita calcinada termo ativada verifica-se aumento nos percentuais de Al, Si e Fe, isto deve-se à eliminação de toda

água de hidratação e constituição presente na bauxita “*in natura*” após o processo de calcinação.

Os resultados da composição química das bauxitas ativadas com ácido mostram que a percentagem de dissolução de ferro e alumínio presente na bauxita depende da concentração da solução de ácido clorídrico utilizada. Como pode ser observado na Tabela 5 a dissolução de ferro e de alumínio foram respectivamente de 91,85 % e 5,88 %, para a bauxita ativada em HCl 4mol.L⁻¹. Enquanto que a bauxita ativada em HCl 1mol.L⁻¹ a dissolução de ferro não foi detectada e de alumínio foi de 1,59%. Verifica-se também aumento do percentual de silício em 8,07% para a bauxita ativada em HCl 4 mol.L⁻¹ devido a alta solubilidade do ferro comparado ao silício.

Segundo o estudo de REDDY et. al. (1999) sobre a remoção de ferro e alumínio presentes na bauxita tratada com ácido clorídrico, a percentagem de dissolução de ferro aumenta gradualmente de 10% a 98% com o aumento da concentração da solução ácida de 1,0 a 4,0 mol.L⁻¹, e alcança 100% numa concentração de 5 mol.L⁻¹. Em relação ao percentual de alumínio dissolvido a faixa encontra-se entre 5,2 a 6,9%.

4.1.2 Análise por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho (FTIR) da bauxita “*in natura*” e da bauxita calcinada termo ativada, são mostradas nas Figura 14 e 15, respectivamente.

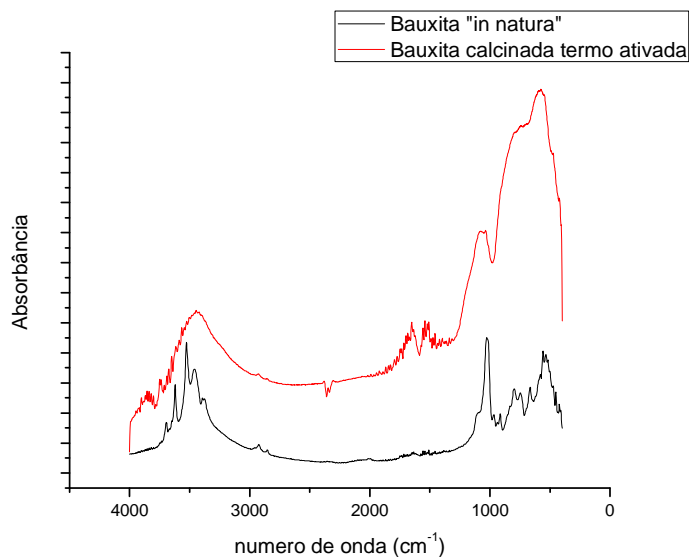


Figura 14. Espectros na região do infravermelho da bauxita “*in natura*” e da bauxita calcinada termo ativada.

Analisando-se o espectro de infravermelho da bauxita “*in natura*”, observa-se bandas finas e de pequenas intensidades que aparecem nas frequências de 3696, 3624, 3533, 3455 e 3387 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial do grupo hidroxila de água adsorvida [$\nu_s(\text{O-H})$] e por ligação de hidrogênio fisicamente [$\nu(\text{Al-OH})$], e bandas situadas em 1023, 968 e 913 cm^{-1} de deformação angular do grupo hidroxila da fase gibbsita. No espectro da bauxita calcinada termo ativada verifica-se uma banda larga acima de 3000 cm^{-1} referente a frequências vibracionais do grupo hidroxila da fase boehmita e as bandas de deformação angular da hidroxila em 1070, 768 e 589 cm^{-1} desta mesma fase (BARAL et. al., 2007; ALTUNDOGAN, TÜMEN, 2003; KLOPROGGE et. al., 2002).

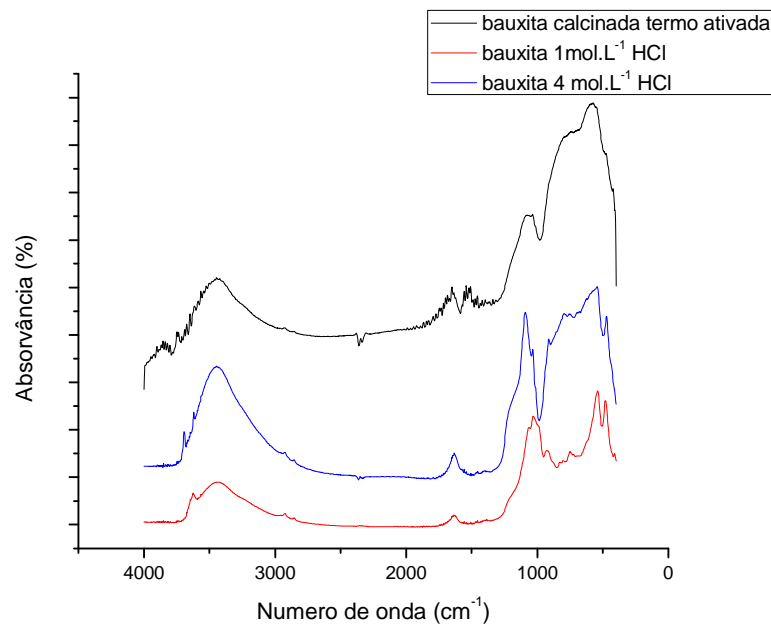


Figura 15. Espectros na região do infravermelho da bauxita calcinada termo ativada (em preto) e das bauxitas ativadas em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (em azul) e 4,0 mol.L⁻¹ (em vermelho).

Nos espectros de absorção de infravermelho para bauxitas ativadas em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ e 4,0 mol.L⁻¹ (Figura 15) observa-se as bandas intensas e largas referentes as frequências vibracionais do grupo hidroxila da fase boehmita em 1091, 783, 555 cm⁻¹ e acima de 3000 cm⁻¹ para a bauxita ativada com HCl 1,0 mol.L⁻¹ e para a bauxita ativada com HCl 4 mol.L⁻¹ em 1024, 743, 541 cm⁻¹ e acima de 3000 cm⁻¹. Essas bandas foram semelhantes às verificadas na amostra da bauxita calcinada termo ativada sem tratamento ácido.

4.1.3 Análise termogravimétrica

A Figura 16 mostra as curvas TG da bauxita “*in natura*” (D), da bauxita calcinada termo-ativada (A) e das bauxitas ativadas em ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (B) e 4,0 mol.L⁻¹ (C).

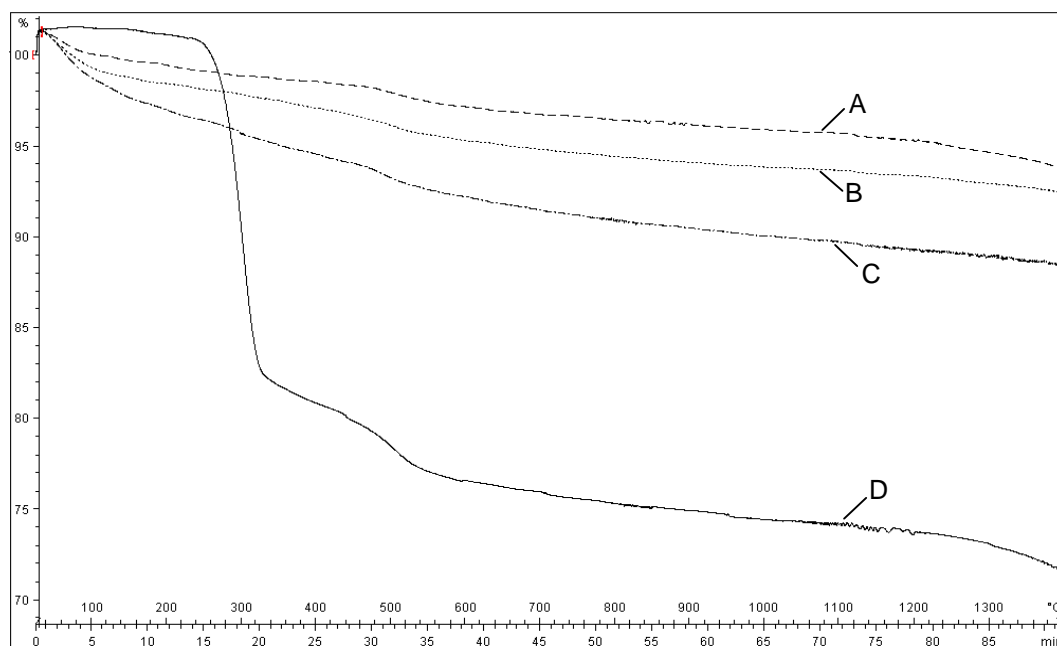


Figura 16. Curvas TG da bauxita calcinada termo ativada (A), das bauxitas em solução de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (B) e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (C) e da bauxita “*in natura*” (D).

Na curva TG da bauxita “*in natura*” observam-se três etapas de perda de massa. A primeira etapa, de 19,26%, na faixa de temperatura de 220 a 330 °C, corresponde ao início da transformação da fase gibbsita em boehmita através das perdas de hidroxilas na forma de água. Entre 330 a 520°C, ocorre a segunda etapa de perda de massa, de 3,83%, a qual se refere à desidroxilação da fase boehmita levando a formação de óxidos de alumínio metaestáveis. Na terceira etapa de perda de massa, de 5,40%, ocorre à transformação destes óxidos de transição em α -alumina via reações de estado sólido (PILUSKI, HOTZA, 2008; KLOPROGGE et. al., 2002; PASCOAL, PANDOLFELLI, 2000).

A bauxita calcinada termo ativada e as bauxita ativas com ácido clorídrico apresentam nas curvas TG pequena perda de massa (cerca de 1,50%), entre 460 a 500°C, referente à conversão da fase boehmita - $\gamma\text{-AlO(OH)}$ – em óxido de alumínio metaestáveis através da desidroxilação. Segundo Piluski e Hotza (2008), acima de 950°C os cristais de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

umentam de tamanho conduzindo à formação de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aquecimento superior a 1000°C produz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.1.4 Análise estrutural por difração de raios-X

A Figura 17 apresenta do difratograma de raios-X da bauxita “*in natura*”.

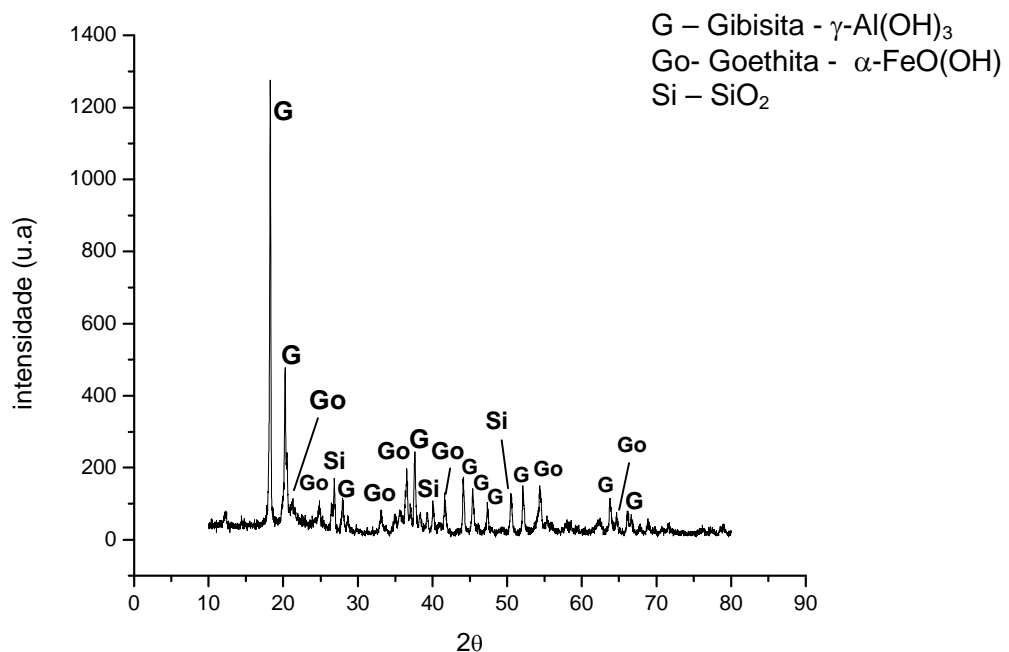


Figura 17. Difratograma de raios-X da bauxita “*in natura*”.

A análise mineralógica por difratometria por raios-X da bauxita “*in natura*” revela que este material é bem cristalizado e constituído principalmente pela fase cristalina de gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, JCPDS – 07-0324), seguida de outras duas minoritárias de goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, JCPDS – 17-0536) e óxido de silício (SiO_2 – JCPDS – 87-2096), como pode ser visto na Figura 17. Assim sendo, a bauxita fornecida pela Mineradora Curimbaba corresponde a bauxita tipo gibsítica, a qual é encontrada em regiões de clima tropical, como o Brasil, sendo a que apresenta maior interesse comercial (CONSTANTINO et. al., 2002; PASCOAL, PANDOLFELLI, 2000).

Os difratogramas de raios-X da bauxita calcinada termo-ativada e das bauxitas ativadas em ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ e 4,0 mol.L⁻¹, são apresentados na Figura 18

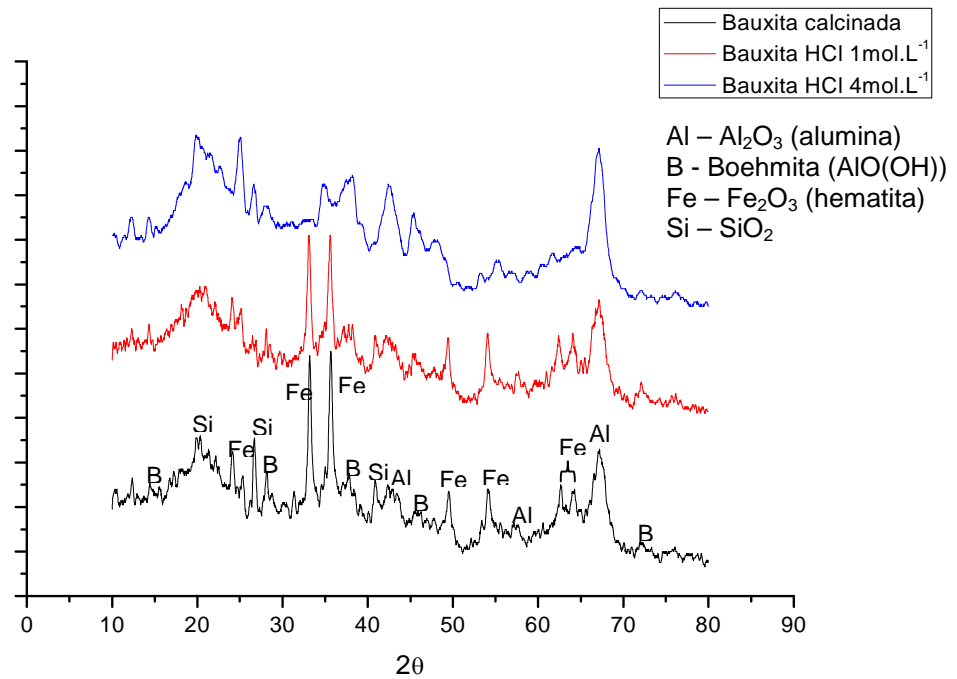


Figura 18. Difratogramas de raios-X da bauxita calcinada termo-ativada (em preto) e das bauxitas ativada em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (em vermelho) e 4,0 mol.L⁻¹ (em azul).

Através do difratograma da bauxita calcinada termo-ativada observa-se os picos referentes as fase boehmita (γ -AlO(OH), JCPDS 83-2384) e alfa-alumina (α -Al₂O₃, JCPDS 42-1468) presente na amostra da bauxita. Estas fases observadas são formadas durante o processo de calcinação da bauxita “*in natura*”, no qual ocorrem transformações dos hidróxidos de alumínio presentes no minério através das perdas das hidroxilas levando a formação de óxidos de alumínio metaestáveis, e posteriormente formação da fase alfa alumina via reações de estado sólido (PASCOAL, PANDOLFELLI, 2000).

No caso da bauxita calcinada termo-ativada fornecida pela Mineradora Curimbaba o material é composto principalmente pela fase boehmita em detrimento da fase alfa-alumina, isto ocorre devido ao processo

de calcinação utilizado pela empresa, no qual apesar da bauxita “*in natura*” ser calcinada em forno rotativo a temperatura de cerca de 1100°C, esta temperatura é alcançada somente na superfície do sólido, enquanto que no interior deste a temperatura fica em torno de 600°C.

Observam-se os picos referentes ao óxido de ferro (Fe_2O_3 , JCPDS 85-0599), os quais se devem a transformação da fase goethita - $\alpha\text{-FeO(OH)}$ - em hematita - Fe_2O_3 - também pela eliminação das hidroxilas presentes. Pode-se identificar ainda os picos referentes ao óxido de silício (SiO_2 , JCPDS 87-2096). De acordo com PASCOAL, C. e PANDOLFELLI, V. C. (2000) acima de 1100°C começa a formar uma fase líquida, rica em SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 .

Evidencia-se também que após a ativação ácida a bauxita sofre reduções das intensidades dos picos referentes aos óxidos de ferro e alumínio, o que é mais intenso para a amostra de bauxita ativada em ácido clorídrico 4,0 mol.L⁻¹, no qual os picos localizados em 2θ igual a 33°; 36°, 49°; 54°; 62° e 64°, correspondentes a fase hematita (Fe_2O_3 , JCPDS 85-0599), e os picos localizados em 2θ igual 28°, 37° e 72°, correspondentes a fase boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$, JCPDS 83-2384), reduziram significativamente. Isto ocorre devido à dissolução de ferro e do alumínio em ácido clorídrico, diminuindo assim o teor destes óxidos no material após a lixiviação ácida.

4.1.5 Análise textural

A Figura 19 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 obtidas para a bauxita “*in natura*”, para a bauxita calcinada termo-ativada e para as bauxitas ativadas em solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ e 4,0 mol.L⁻¹.

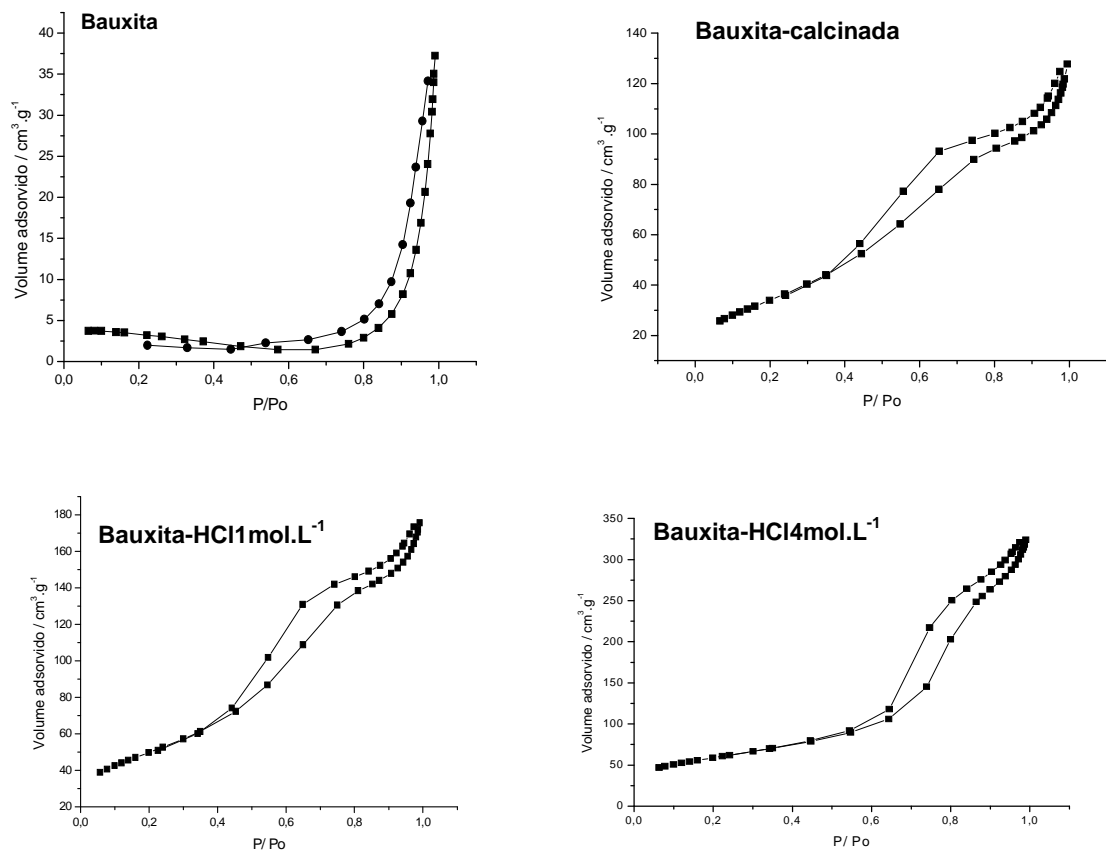


Figura 19. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 da bauxita “*in natura*” (Bauxita), da bauxita calcinada termo-ativada (Bauxita-calcinada) e das bauxitas tratadas em solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (Bauxita-HCl 1 mol.L^{-1}) e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (Bauxita-HCl 4 mol.L^{-1}).

Observa-se que a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da bauxita “*in natura*” (Figura 19 - Bauxita) apresentou comportamento de curva típico de sólido que não apresenta mesoporosidade, enquanto que as isothermas obtidas para a bauxita calcinada termo-ativada e para as bauxitas tratadas com ácido clorídrico apresentam comportamento de isoterma do tipo IV. Este tipo de isoterma é característico de materiais mesoporos (poros intermediários entre 2 a 50 nm). Observa-se o formato loop de histerese, fenômeno associado à condensação e evaporação capilar do gás nos poros, o que é observado neste tipo de isoterma. Verifica-se que a forma desta histerese é do tipo H3, a qual corresponde a materiais que apresentam

poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas (ROUQUEROL et al., 1999).

Algumas características texturais dos materiais como a área superficial, volume, área e tamanho de poros, podem ser obtidas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Neste sentido o método BET foi utilizado para o cálculo de área superficial. Este método consiste em obter a capacidade de adsorção de nitrogênio na monocamada, isto é, a quantidade de substância que cobriria toda superfície com uma monocamada adsorvida, a partir das isotermas de adsorção física, determinadas experimentalmente (SANTOS F.R., 1995).

Para determinação do volume de poros e diâmetro médio de poros foi empregado o modelo BJH. A Tabela 6 apresenta os resultados da análise textural da bauxita “*in natura*”, da bauxita calcinada termo-ativada e das bauxitas ativada em ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ e 4,0 mol.L⁻¹.

Tabela 6. Resultados de análise textural da bauxita “*in natura*”, da bauxita calcinada termo-ativada e das bauxitas ativadas com ácido clorídrico.

Amostra	Área superficial total (m ² /g)	Diâmetro de poros (nm)	Volume de poros (cm ³ /g)
Bauxita “ <i>in natura</i> ”	10,24	0,03	0,06
Bauxita calcinada termo-ativada	124,77	5,64	0,21
Bauxita ativada com HCl 1mol.L ⁻¹	178,75	5,85	0,29
Bauxita ativada com HCl 4mol.L ⁻¹	211,28	9,21	0,51

Pelos valores encontrados na Tabela 6 observa-se que a bauxita “*in natura*” apresenta menor valor de área superficial total (10,24 m²/g), o qual está relacionado com o menor volume de microporos. O resultado do valor de área superficial total calculado pelo modelo de BET, da bauxita “*in natura*” é consistente com o valor de bauxitas encontradas em varias regiões do Brasil, que é em média de 16,55 m²/g (VILLAR, 2002).

Verifica-se aumento de doze vezes na área superficial total e de aproximadamente quatro vezes no volume de poros da bauxita calcinada termo ativada em relação à bauxita “*in natura*”. De acordo com Altundogan e Tümen (2003) no processo de ativação térmica da bauxita as modificações físicas e químicas que ocorrem na estrutura do sólido é governada principalmente pela desidratação das fases de hidróxidos de alumínio presentes (gibbsita $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ e boehmita $\gamma\text{-AlO(OH)}$) que resulta na formação de finos capilares na estrutura do sólido, causando um aumento na porosidade e na área superficial.

A partir dos resultados pode-se observar que o tratamento ácido imposto à bauxita calcinada termo-ativada aumentou a área superficial total das bauxitas tratadas, sendo que o aumento para a bauxita ativada com HCl 1 mol.L^{-1} e 4 mol.L^{-1} foi de, respectivamente, 43% e 69%. Também verifica-se aumento no diâmetro e volume de poros, sendo este aumento mais pronunciado na ativação em solução ácida mais concentrada.

Estas modificações na característica textural da bauxita, observada após a ativação ácida, deve-se à desorganização da estrutura, pois ocorre à substituição dos íons interlamelares por íon H_3O^+ , provável dissolução de impurezas e quebra de ligações químicas (DÍAZ; SANTOS, 2001). Todas estas modificações causam o aumento da área superficial e do volume de poros.

4.2 Craqueamento térmico e termo-catalítico

4.2.1 Características dos biocombustíveis brutos

Nos processos de obtenção de biocombustíveis observou-se que o produto líquido obtido como resultado do craqueamento possuía características que dependiam do tipo de sistema de craqueamento utilizado.

Desta forma, quando utilizou-se 10% de catalisador, o produto líquido obtido consistiu de uma mistura de biocombustíveis com fração aquosa, as quais somente puderam ser separadas mediante destilação simples. Assim, destilou-se uma mistura de água e fração leve - as quais formaram duas fases imiscíveis que puderam ser separadas em funil de separação – e um líquido remanescente da destilação, o qual foi denominado de fração intermediária remanescente. Posteriormente, a fração intermediária remanescente foi destilada obtendo-se assim a fração pesada volátil, havendo ainda a sobra de um líquido residual que foi desprezado por estar presente em pequena quantidade. Desta forma, separou-se cada fração e calculou-se os rendimentos das frações leve, pesada e aquosa.

Quando utilizou-se 20% e 30% de catalisador, o produto líquido obtido já apresentava separação visual das fases aquosa e de biocombustível bruto, não sendo necessário separar a fase aquosa por destilação, apenas efetuando-se a separação de fases utilizando um funil de separação. Nesta situação, o biocombustível obtido foi submetido à destilação simples para efetuar a separação das frações leve e pesada.

4.2.2 Balanço de massa dos produtos do craqueamento

A partir dos cálculos do balanço de massa obteve-se o percentual de todos os produtos obtidos nos processos de craqueamento térmico e termocatalítico (utilizando 10% m/m de catalisador) e das frações resultantes das destilações dos biocombustíveis brutos. Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7. Tempo de reação e balanço de massa dos produtos obtidos nos processos de craqueamento e das frações resultantes das destilações dos biocombustíveis.

Resultados	Sistema de Craqueamento					
	Simples		Simples Modificado		Fracionado	
	Térmico	Termo-catalítico	Térmico	Termo-catalítico	Térmico	Termo-catalítico
Tempo de reação (min.)	150	120	240	230	320	300
Conversão em Produtos Líquidos e Gasosos(%)*	93	93	73	83	58	64
Conversão em Biocombustíveis Líquidos e Gasosos(%)*	92	90	70	79	55	59
Coque (%)*	7	7	27	17	42	36
Produto Gasoso(%)*	9	10	10	12	11	13
Produto Líquido(%)*	84	83	63	71	47	51
Composição do Produto Líquido						
Fração Aquosa(%)*	1	3	3	4	3	5
Biocombustível Bruto(%)*	83	80	60	67	44	46
Composição do Biocombustível Bruto						
Fração Leve(%)*	6	7	12	13	11	14
Fração Pesada(%)*	77	70	48	54	33	32

* (gramas de produto / 100 g de óleo de soja).100

Pelos valores encontrados na Tabela 7 verifica-se que o craqueamento térmico e termo-catalítico, realizados em sistema de craqueamento simples, proporcionaram o mesmo rendimento em produtos

líquidos e gasosos, de 93%, sendo esta a maior conversão obtida. Não houve alterações significativas nos percentuais dos produtos obtidos com estes dois processos, sendo que ambos geraram maior percentual de biocombustíveis e menores percentuais de coque, produtos gasosos e fração aquosa.

Para os processos de craqueamento térmico e termo-catalítico, utilizando o sistema de craqueamento simples modificado e de craqueamento fracionado, observa-se maior formação de biocombustíveis e produtos gasosos nos processos de craqueamento termo-catalítico em comparação ao térmico, sendo estes os produtos de maior interesse econômico.

Ocorre redução do tempo reacional nos processos de craqueamento termo-catalítico quando comparado ao craqueamento térmico. O sistema de craqueamento fracionado obteve o maior tempo reacional, assim como os menores percentuais de biocombustíveis e maiores percentuais de coque.

Logo, ao analisar os rendimentos de reação em termos de formação de biocombustíveis, o sistema de craqueamento simples gerou melhores resultados, enquanto o sistema de craqueamento fracionado obteve resultados menos satisfatórios.

Os rendimentos de 80 % e 67 % em massa de biocombustíveis obtidos no craqueamento termo-catalítico em sistema de craqueamento simples e simples modificado, respectivamente, foram superiores aos rendimentos descritos na literatura científica (KATIKANENI et. al. 1995; IDEN et.al. 1996; KATIKANENI et. al. 1996; IDEM et. al. 1997; DANDINK et. al. 1998; DANDIK et. al. 1998; ACIKGOG. et. al. 2004; TWAIG et. al., 1999), os quais alcançaram, no máximo, 63% de rendimento de obtenção de fração líquida combustível, utilizando outros tipos de catalisadores.

4.2.3 Análise cromatográfica dos produtos brutos resultantes do craqueamento

Os resultados das análises cromatográficas dos biocombustíveis brutos

obtidos nos processos de craqueamento térmico e craqueamento termo-catalítico utilizando os três diferentes sistemas estão representados nas figuras 20 a 22.

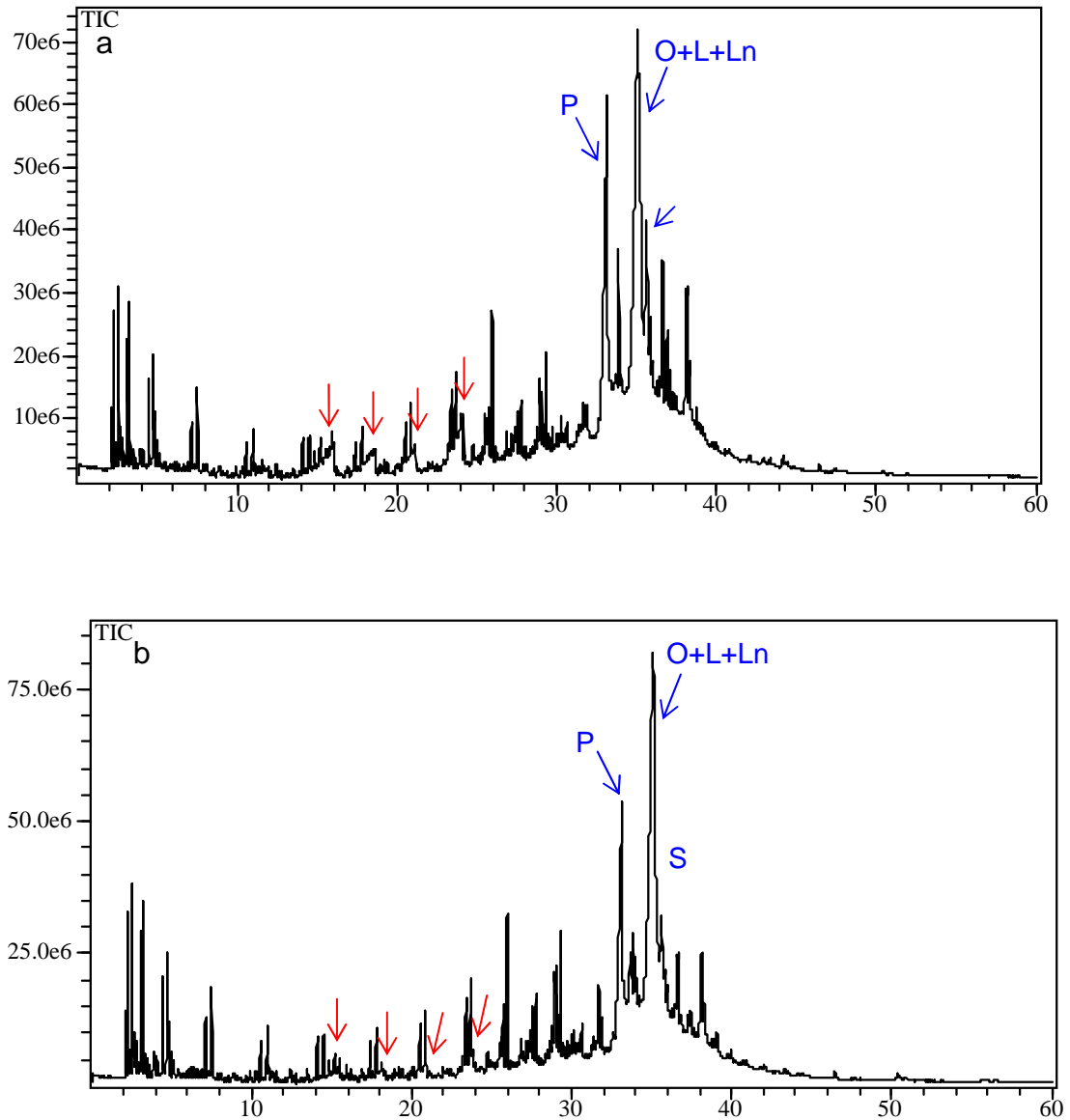


Figura 20. Cromatograma de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico (a) e termo-catalítico (b) via craqueamento simples.

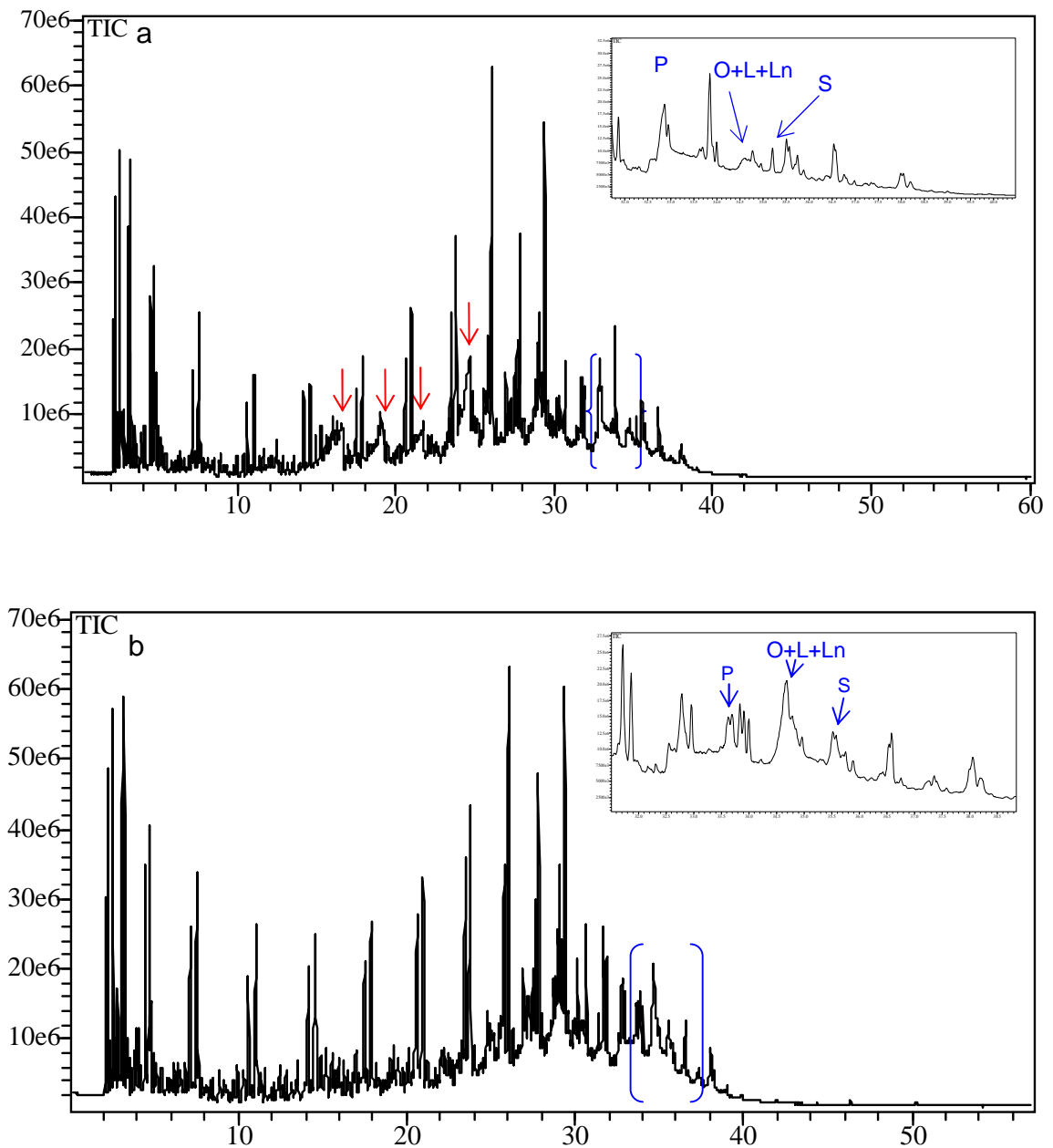


Figura 21. Cromatogramas de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico (a) e termo-catalítico (b) via craqueamento simples modificado.

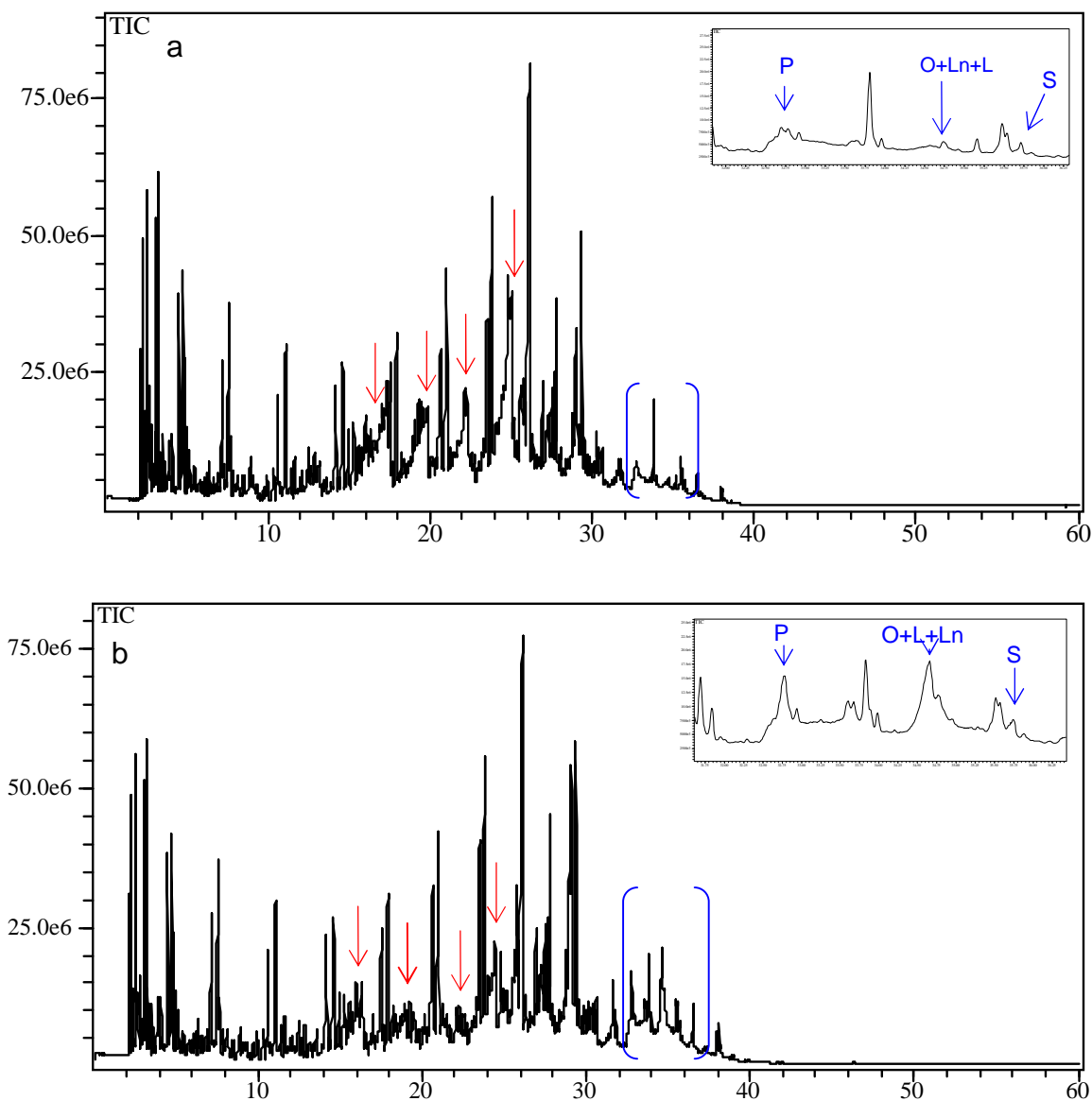


Figura 22. Cromatogramas de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico (a) e termo-catalítico (b) via craqueamento fracionado.

Analisando os cromatogramas anteriores, observa-se que para os biocombustíveis obtidos por craqueamento térmico e termo-catalítico do óleo de soja empregando o sistema de craqueamento simples (Figura 20), a reação de craqueamento secundária não foi completa, o que proporcionou a presença de grandes quantidades de ácidos graxos de cadeia longa, tais palmítico (P), oléico (O), linoléico (L), linolênico (Ln) e esteárico (S), os quais

correspondem aos picos representados pelas setas azuis. Além disso, evidenciou-se também grandes quantidades de ácidos graxos de cadeia curta, os quais são indicados pelas setas vermelhas.

Nos cromatogramas dos biocombustíveis obtidos pelo craqueamento térmico e termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado (Figura 21) e em sistema de craqueamento fracionado (Figura 22), observa-se redução significativa dos picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa, quando se comparam os cromatogramas dos biocombustíveis obtidos com aqueles obtidos via craqueamento simples. Portanto, estes sistemas foram mais eficientes na decomposição dos ácidos graxos de cadeia longa, o que pode ser explicado pela presença dos sistemas de condensação que fizeram com que os ácidos graxos livres voláteis condensassem e retornassem ao reator para serem novamente craqueados.

Observa-se em todos os cromatogramas dos biocombustíveis brutos obtidos nos testes de craqueamento termo-catalítico, que ocorre redução dos picos referentes aos ácidos graxos de cadeia curta, quando se compara aos resultados obtidos usando os respectivos sistemas de craqueamento térmico. Assim sendo, nos processos de craqueamento termo-catalítico a reação de craqueamento secundário foi mais eficiente do que no craqueamento térmico, ou seja, ocorre uma maior decomposição das espécies ácidas formadas na primeira etapa do craqueamento, o que é feito via reações de descarboxilação e descarbonização (VONGHIA et. al., 1995; CHANG, WAN, 1947; ALENCAR et. al., 1983; IDEM et. al., 1996). Verificou-se ainda que no sistema de craqueamento simples modificado a decomposição de ácidos graxos foi quase que completa.

Portanto, o catalisador utilizado apresentou resultados promissores no que concerne a desoxigenação dos produtos do craqueamento, diminuindo consideravelmente a acidez final dos produtos líquidos.

Ao se destilar os biocombustíveis brutos obteve-se as frações leves dos biocombustíveis - a qual corresponde ao destilado obtido em temperaturas de destilação até 80 °C - e os líquidos que restaram nos balões de destilação correspondem às frações intermediárias remanescente dos biocombustíveis. Posteriormente estas frações intermediárias foram

destiladas por completo a temperaturas de destilação até 180 °C obtendo-se então as frações pesadas dos biocombustíveis, e pequenas quantidades de produtos não voláteis. Todas as frações obtidas foram analisadas por HRGC-MS e os cromatogramas são apresentados nas Figuras 23 a 30.

As análises por HRGC-MS permitiram a identificação da composição dos biocombustíveis brutos e das frações leve e pesada resultantes da destilação do biocombustíveis bruto. Foram identificados hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, aromáticos, ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis. Os hidrocarbonetos presentes nas frações leves são compostos por moléculas de cadeia carbônica com 4 a 14 átomos de carbono e os compostos oxigenados contém cadeia carbônica com 2 a 8 átomos de carbono. As frações pesadas apresentaram hidrocarbonetos com cadeias de 6 a 30 átomos de carbono, e compostos oxigenados contendo de 8 a 20 átomos de carbono.

Ao se utilizar uma coluna com fase estacionária apolar, para um mesmo número de átomos de carbono, as substâncias insaturadas eluem antes das saturadas. Portanto, a seqüência de hidrocarbonetos identificados nas Figuras 23 a 30, eluem os alcenos, e, em seguida, os alcanos.

Nas frações leves dos biocombustíveis brutos foi identificado entre os compostos oxigenados a presença de acroleína ($T_R = \pm 6,67 \text{ min.}$), a qual é considerada extremamente tóxica por todas as vias de administração e tem mostrado características mutagênicas, além de provocar irritação no trato respiratório de animais e humanos. Além disso, seus vapores são lacrimogênicos e muito irritantes aos olhos, nariz e garganta (AZEVEDO et. al., 2007). Visto a toxicidade e a alta volatilidade deste composto, o teor de acroleína foi monitorado nas frações leves dos biocombustíveis brutos e os resultados são expressos na Tabela 8.

Tabela 8. Percentual de acroleína presente nas frações leves dos biocombustíveis obtidos nos processos de craqueamento.

<i>Acroleína</i>	<i>Sistema de Craqueamento</i>					
	<i>Simple</i>		<i>Simple Modificado</i>		<i>Fractionado</i>	
	<i>Térmico</i>	<i>Termo-Catalítico</i>	<i>Térmico</i>	<i>Termo-Catalítico</i>	<i>Térmico</i>	<i>Termo-Catalítico</i>
Percentual em área com relação a todas as substâncias presentes (%)	2,38	0,85	2,19	0,60	2,58	0,73
Percentual em relação ao maior teor de acroleína (%)	92	33	85	23	100	28

Observa-se pelos valores encontrados na Tabela 8 que ocorre redução significativa no teor de acroleína nas frações leves dos biocombustíveis brutos obtidos nos testes de craqueamento termo-catalítico comparado com as respectivas frações obtidas nos processos de craqueamento térmico, isto mostra que o catalisador atua no processo de degradação dos compostos oxigenados que são formados no craqueamento primário, tal como observados pela redução do teor de ácidos graxos livres.

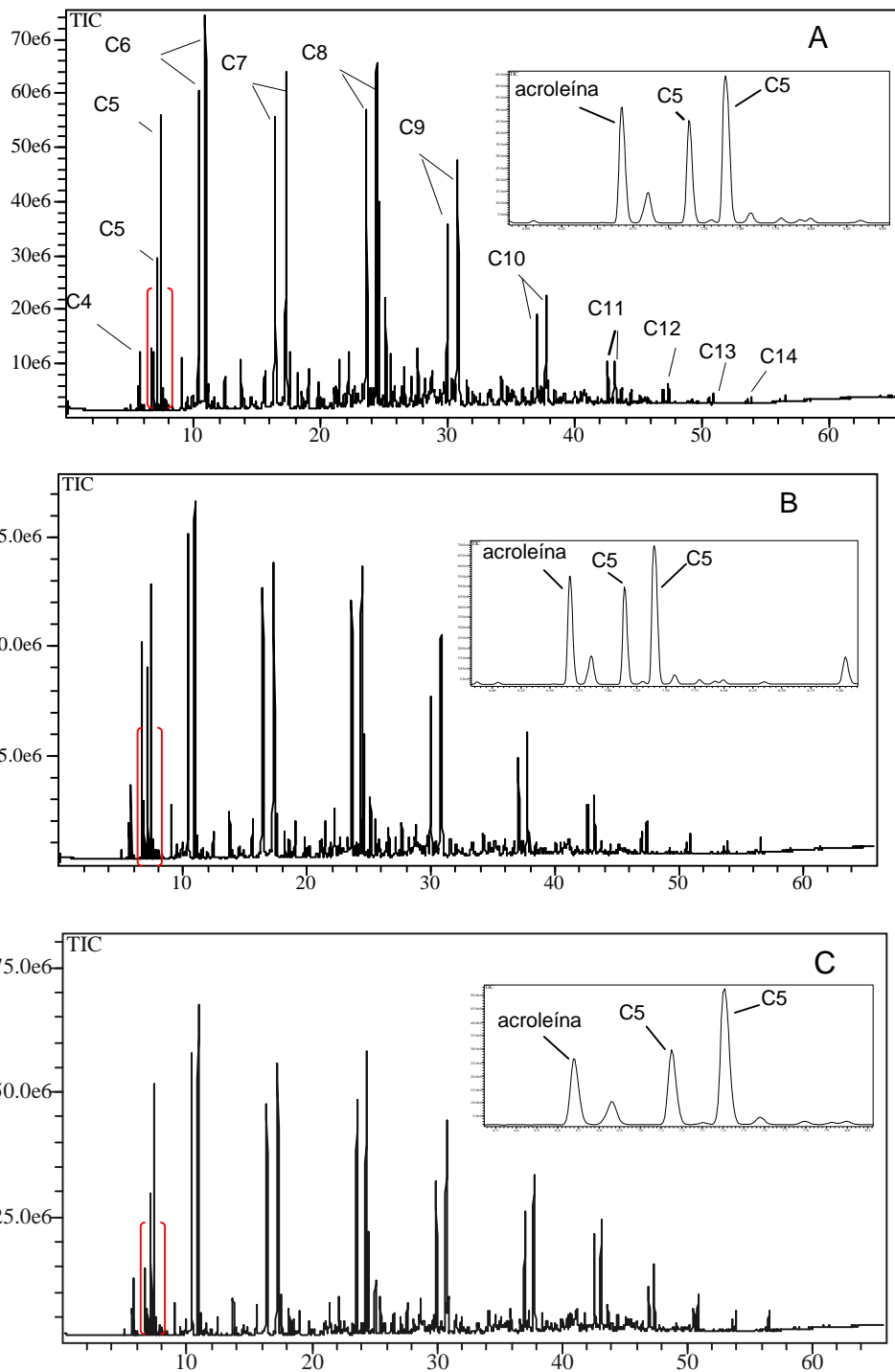


Figura 23. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento térmico via sistema de craqueamento simples (A), simples modificado (B) e fracionado (C).

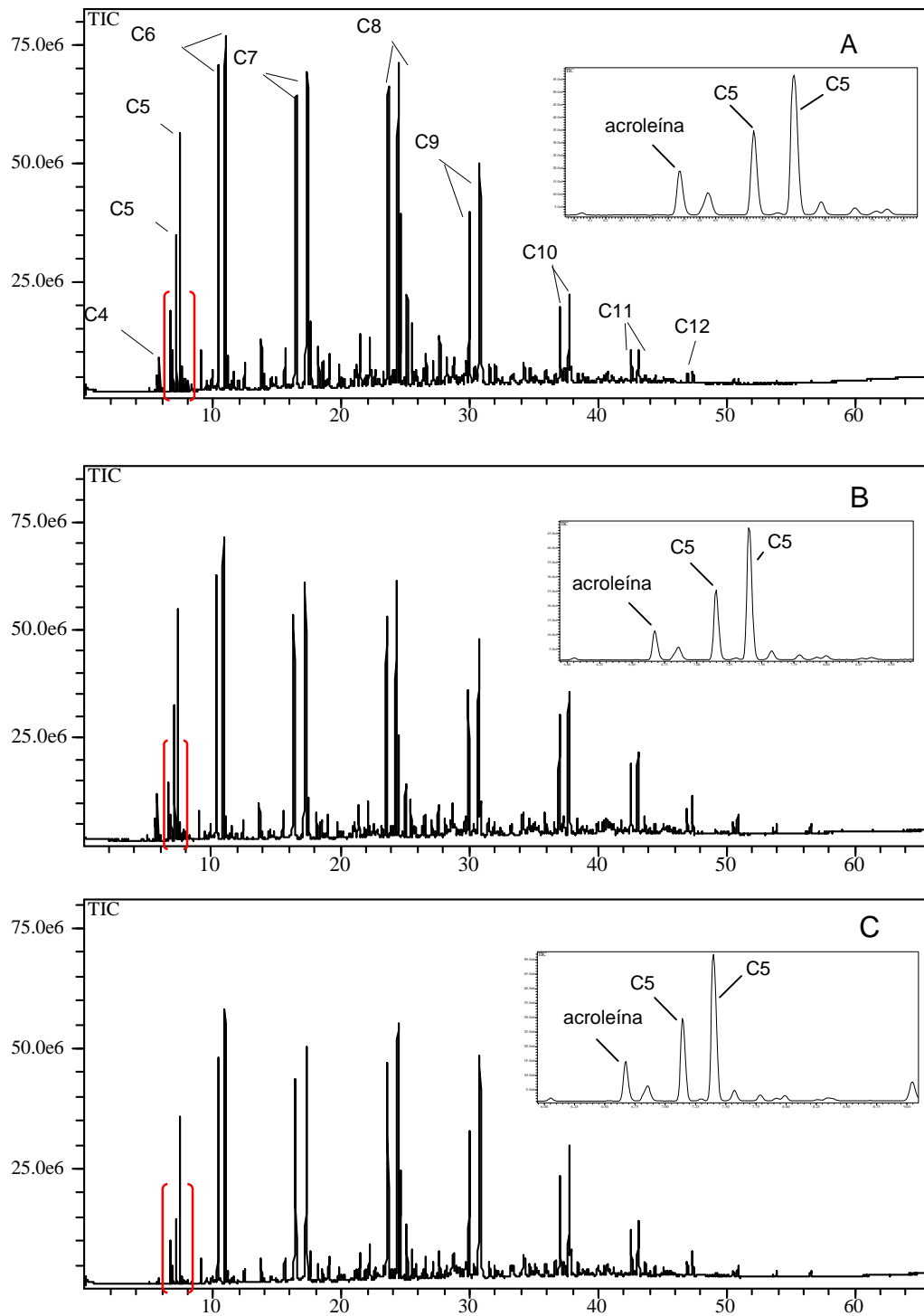


Figura 24. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento simples (A), simples modificado (B) e fracionado (C).

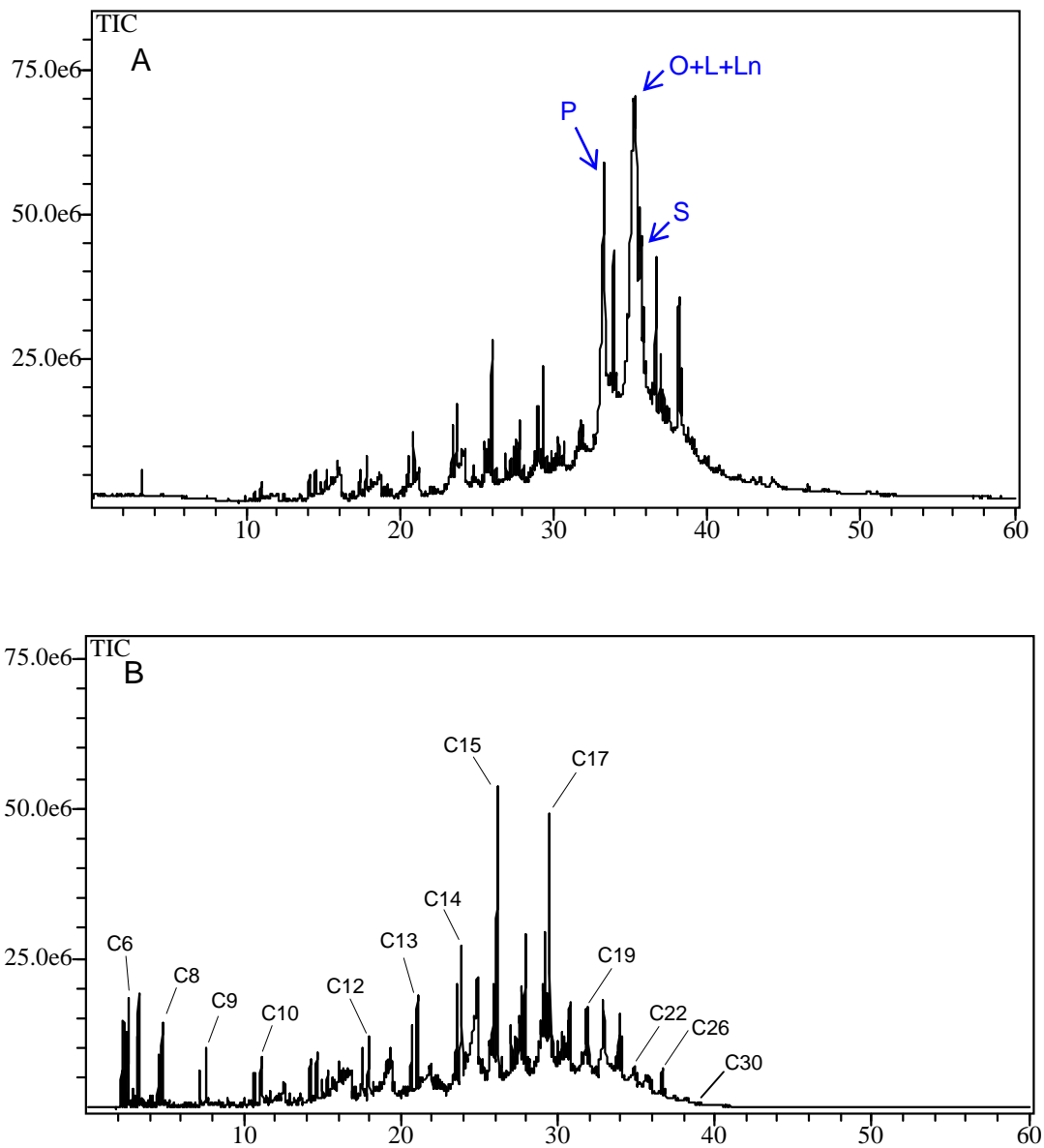


Figura 25. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultantes da destilação do biocombustível obtido por craqueamento térmico via sistema de craqueamento simples.

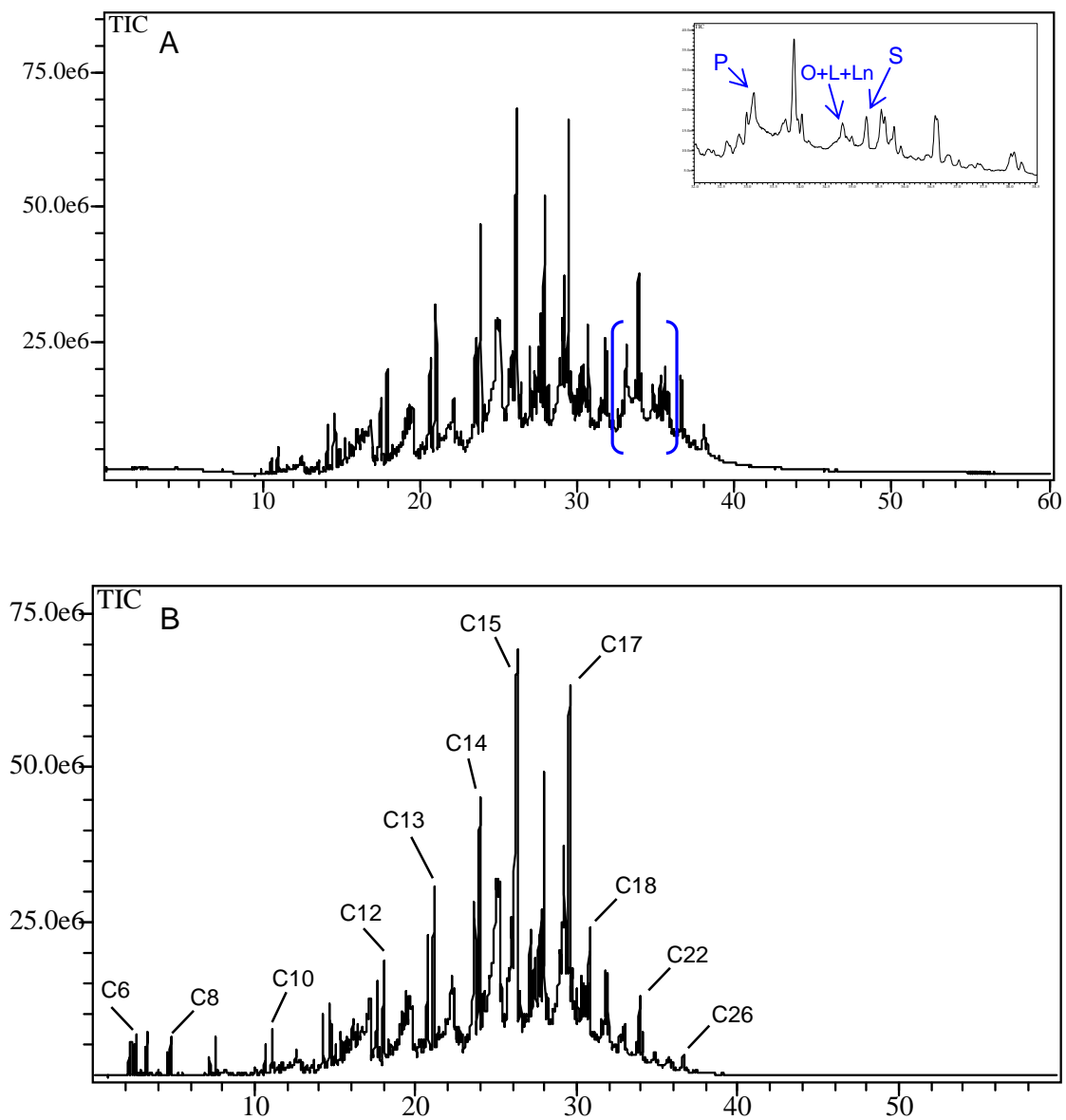


Figura 26. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação do biocombustível obtido por craqueamento térmico via sistema de craqueamento simples modificado.

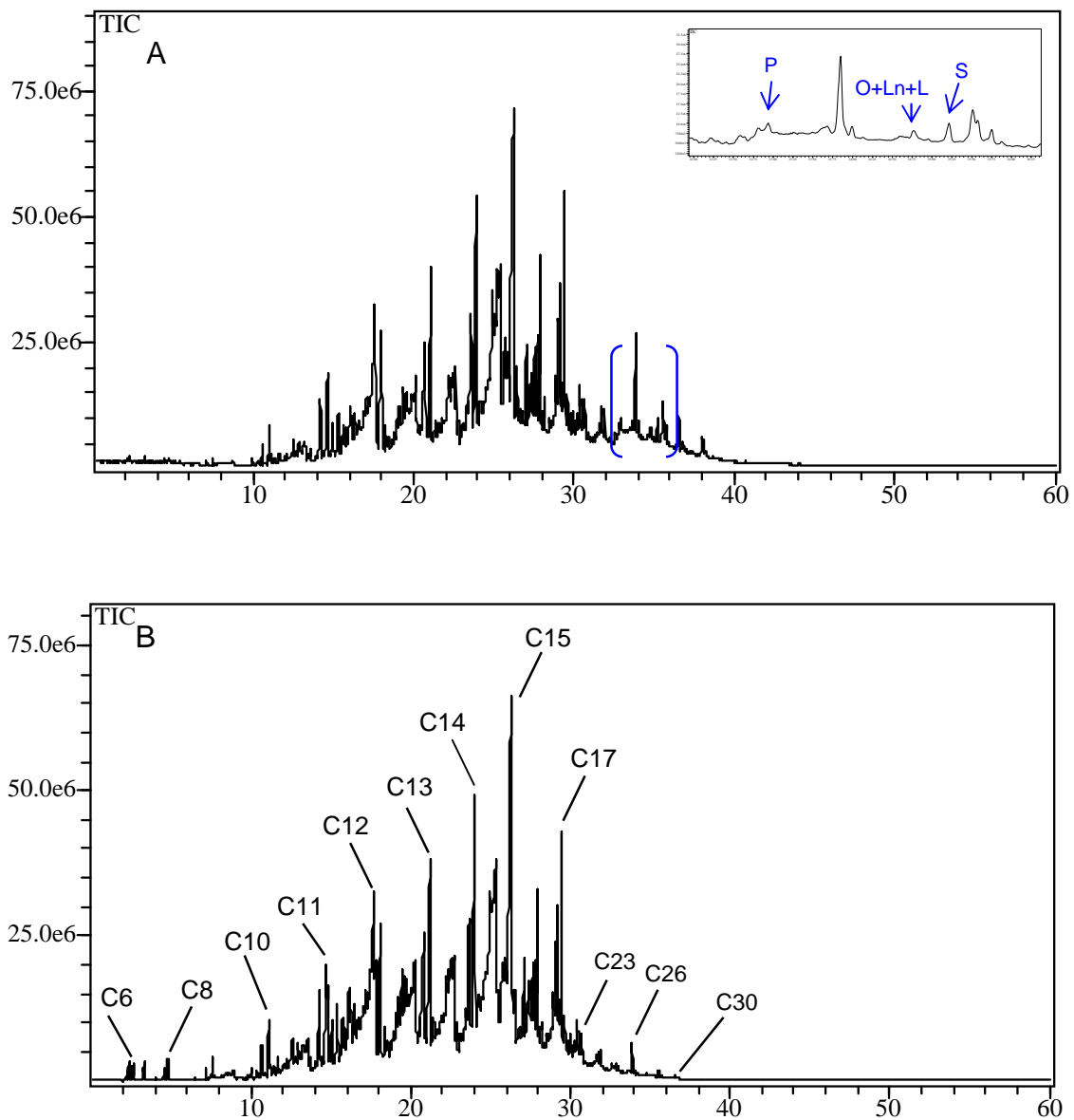


Figura 27. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação biocombustível obtido por craqueamento térmico via sistema de craqueamento fracionado.

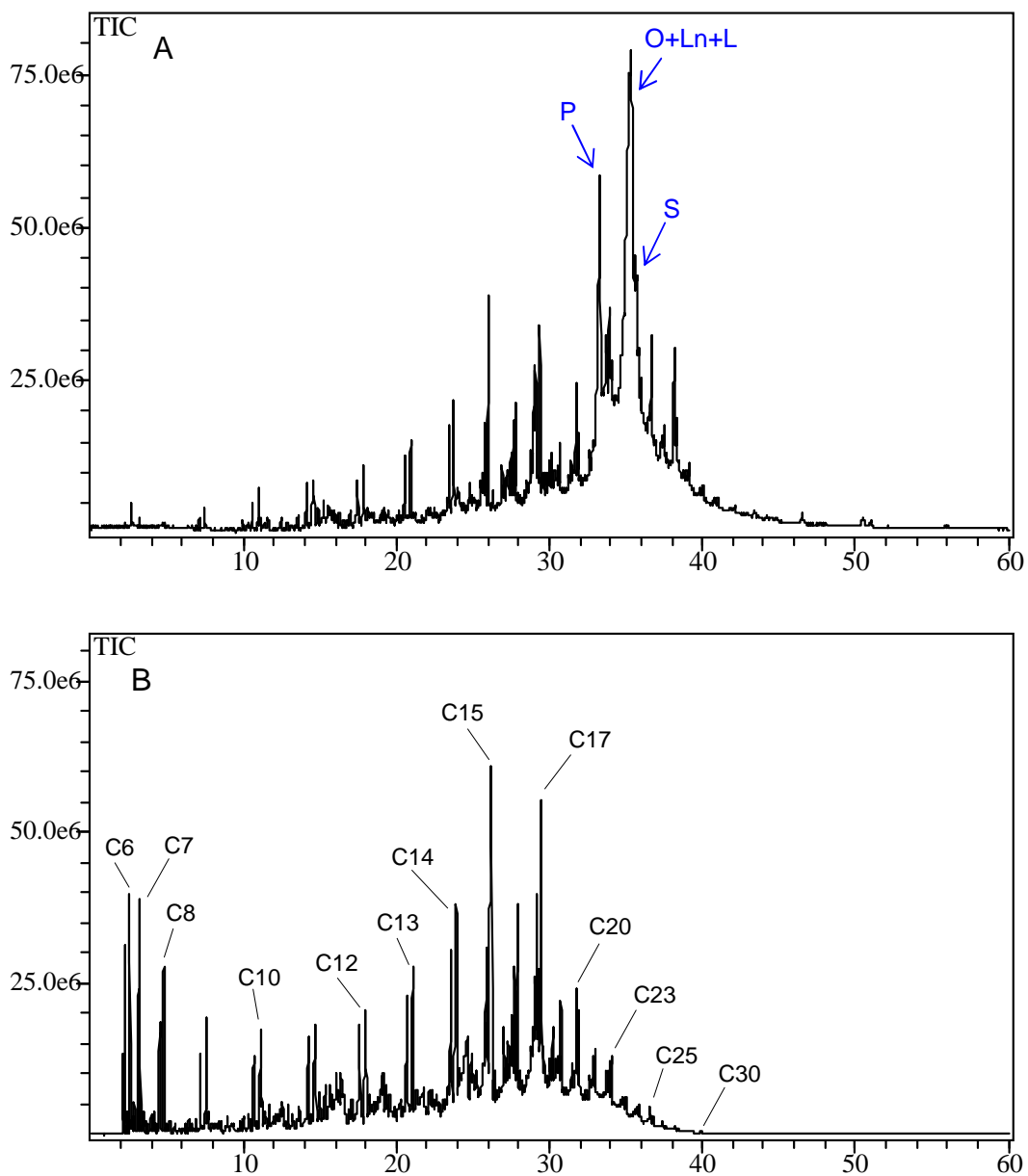


Figura 28. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação do biocombustível obtido por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento simples.

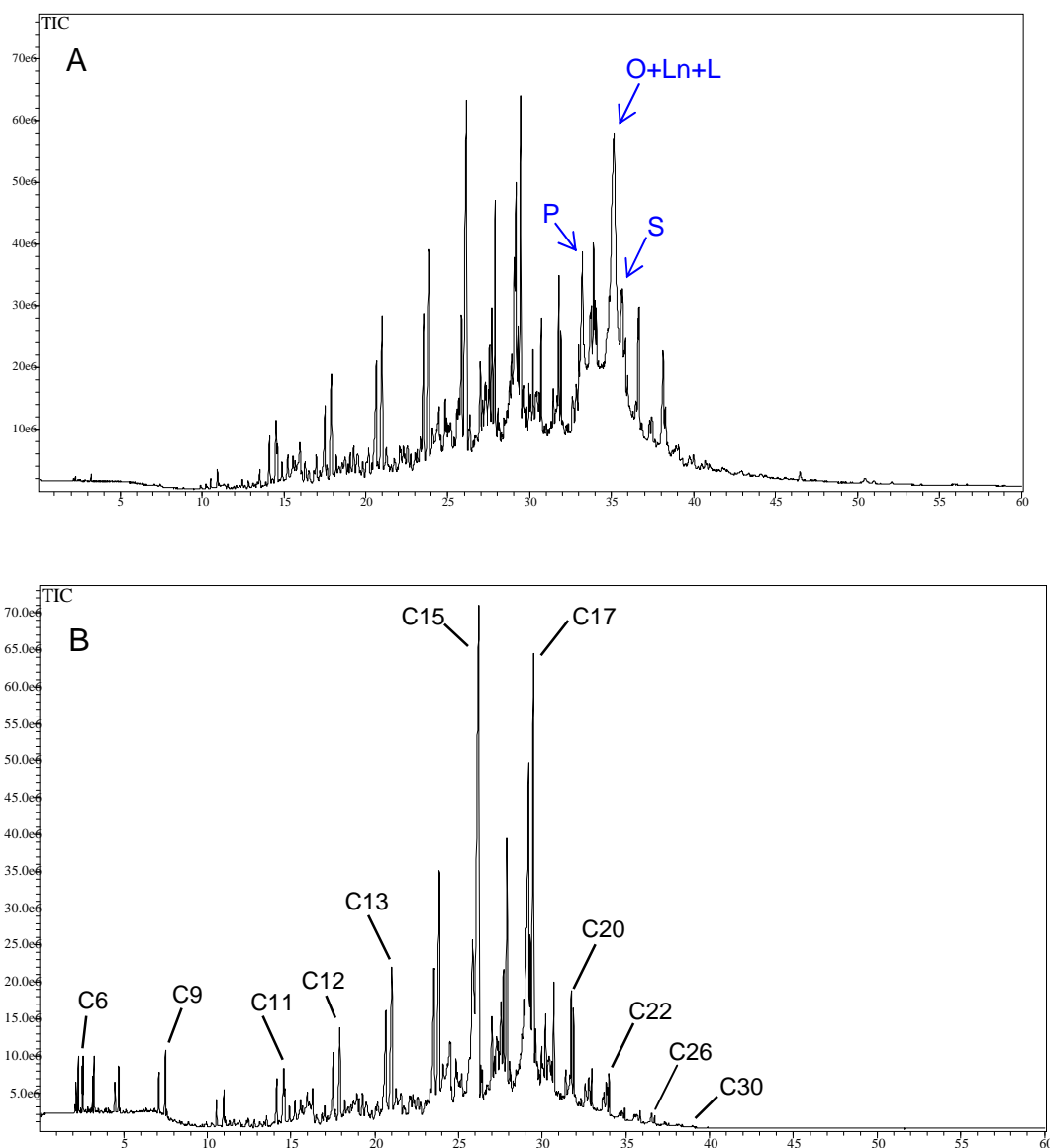


Figura 29. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação biocombustível obtido por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento simples modificado.

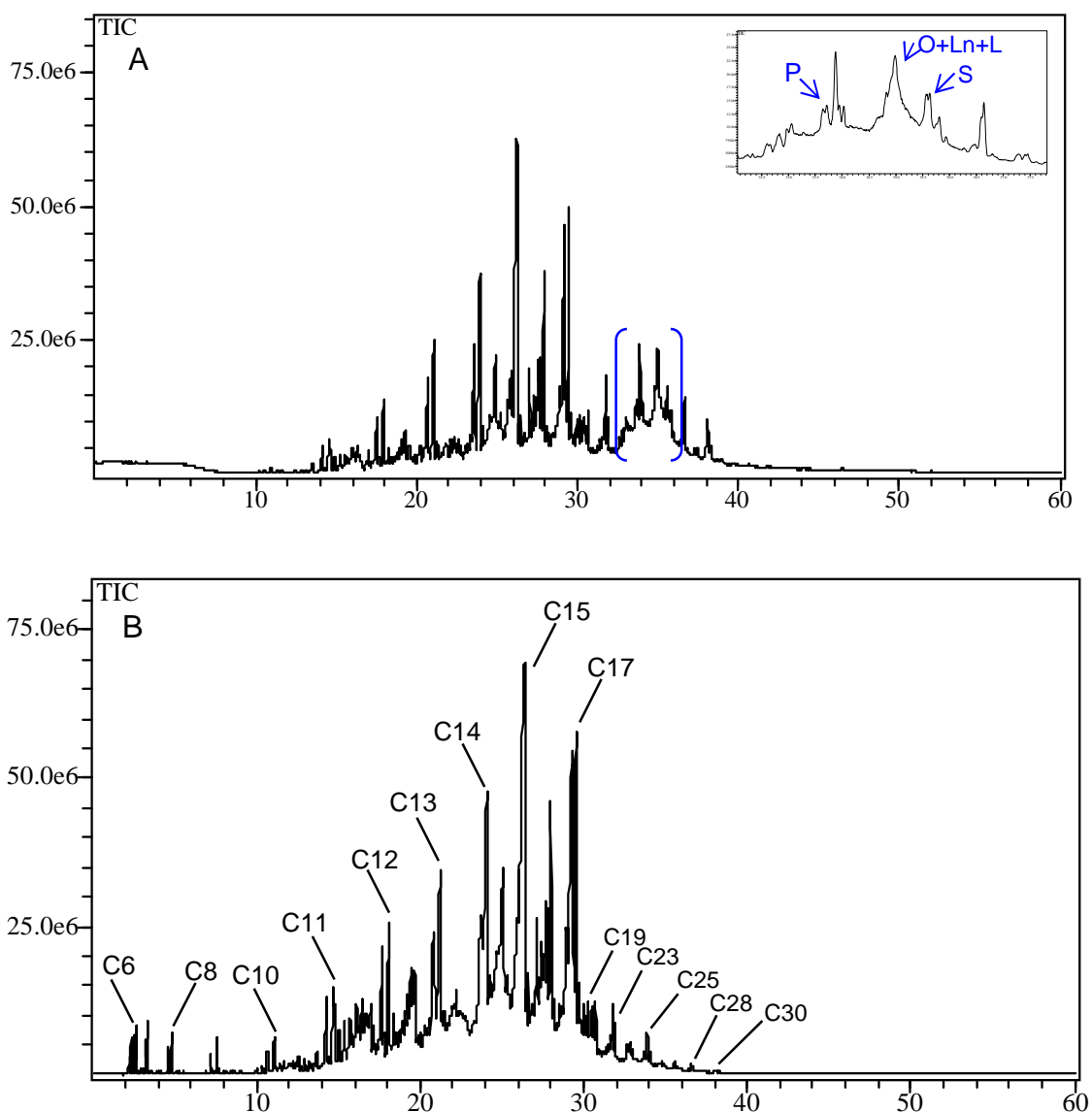


Figura 30. Cromatogramas de íons totais da fração intermediária remanescente (A) e da fração pesada (B) resultante da destilação biocombustível obtido por craqueamento termo-catalítico via sistema de craqueamento fracionado.

Ao se analisar os cromatogramas das frações intermediárias remanescente, resultantes da etapa de destilação dos biocombustíveis brutos, verifica-se que ocorre aumento significativo nas intensidades dos picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa - picos representados pelas setas em azuis - quando se compara aos cromatogramas dos

respectivos biocombustíveis brutos (Figuras 20 a 22), o que não era esperado, principalmente para as frações intermediárias dos biocombustíveis brutos obtidos via os sistemas de craqueamento simples modificado e fracionado. Tal fato observado levou a necessidade de se realizar a purificação estas frações intermediárias, as quais foram submetidas à destilação simples obtendo-se assim as frações pesadas dos biocombustíveis brutos.

Portanto após a destilação das frações intermediárias remanescentes verifica-se pelas análises dos cromatogramas das frações pesadas dos biocombustíveis brutos, que os picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa não são mais observados. Isto ocorre porque a temperatura reacional para se obter a fração pesada é acima de 300°C e, nesta temperatura, inicia-se nova reação de craqueamento térmico, ocorrendo à decomposição destes ácidos graxos de cadeia longa durante esta etapa.

4.2.4 Índice de acidez dos produtos do craqueamento

A determinação do índice de acidez foi realizada a fim de avaliar quantitativamente o conteúdo de ácidos graxos presentes nos biocombustíveis brutos e nas frações resultantes da destilação dos biocombustíveis brutos, sendo que os valores obtidos estão expressos na Tabela 9.

Tabela 9. Índice de acidez dos produtos obtidos nos processos de craqueamento.

Amostra	Índice de Acidez dos Produtos (mg KOH.g ⁻¹)*					
	Craqueamento Simples		Craqueamento Simples Modificado		Craqueamento Fracionado	
	Térmico	Termo-Catalítico	Térmico	Termo-Catalítico	Térmico	Termo-Catalítico
Biocombustível Bruto	138,5	90,8	120,9	44,6	130,7	82,7
Fração Intermediária Remanescente	133,2	107,6	123,1	83,9	156,8	90,3
Fração Pesada	115,9	84,1	96,8	60,2	150,2	69,8
Fração Leve	90,7	41,2	63,7	43,0	71,7	49,4

* desvio-padrão relativo RSD (%) = 0,042

Analisando os resultados da Tabela 9 verifica-se que as frações intermediárias remanescente dos biocombustíveis brutos apresentaram índice de acidez maior do que as frações pesadas dos biocombustíveis brutos. Isto mostra a necessidade de se realizar a etapa de destilação das frações intermediárias como forma de purificação para a obtenção das frações pesadas dos biocombustíveis brutos. Portanto, os demais testes de craqueamento que foram realizados posteriormente, ao se obter as frações leves e pesadas dos biocombustíveis brutos, estes foram destilados obtendo a primeira fração, correspondendo à fração leve do biocombustível, e em seguida, continua-se a destilação para se obter a segunda fração, a qual representava a fração pesada do biocombustível.

Observa-se que houve redução significativa do índice de acidez para todos os produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico em comparação ao craqueamento térmico, tal como já era esperado considerando os resultados obtidos nas análises cromatográficas, confirmando novamente que no processo de craqueamento termo-catalítico a degradação das espécies ácidas foi mais eficiente do que no craqueamento térmico.

Portanto, a principal ação do catalisador foi observada na desoxigenação dos produtos finais do craqueamento.

Dentre os biocombustível brutos, o obtido no craqueamento termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado foi o que apresentou o menor índice de acidez, igual a $44,6 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, sendo que este o valor é inferior aos valores obtidos por Lima et. al. (2004), Quirino (2006) e Silva (2007), os quais obtiveram índice de acidez para o produto resultante do craqueamento de óleo de soja de $116,2 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, $75,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ e $95,0 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, respectivamente. Isso demonstra a eficiência do catalisador e a qualidade do sistema reacional utilizado.

4.3 Ativação ácida da bauxita

A ativação ácida da bauxita calcinada termo ativada foi realizada visando à obtenção de melhores rendimentos e a redução da acidez dos produtos finais do craqueamento. Portanto após os tratamentos ácidos da bauxita, realizou-se o craqueamento termo-catalítico do óleo de soja empregando o sistema de craqueamento simples modificado, o qual foi o sistema que apresentou melhores resultados.

4.3.1 Balanço de massa dos produtos do craqueamento empregando bauxita ativada

Na Tabela 10 encontram-se os resultados do balanço de massa para os produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico empregando o sistema de craqueamento simples modificado utilizando 10% (m/m) de bauxitas ativadas em ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 10. Rendimentos dos produtos formados durante o craqueamento termo-catalítico empregando 10% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada e 10% (m/m) de bauxitas ativadas com ácido clorídrico.

Resultados	Percentual de conversão em produtos em função do catalisador (%)*		
	Bauxita calcinada termo-ativada	Bauxita ativada em HCl 4 mol.L⁻¹	Bauxita ativada em HCl 1 mol.L⁻¹
Produtos Líquidos e Gasosos	83	84	83
Biocombustíveis Líquidos e Gasosos	79	79	80
Coque	17	16	17
Produtos Gasosos	12	9	11
Produto Líquido	71	75	72
Composição do Produto Líquido			
Fração Aquosa	4	5	3
Biocombustível Bruto	67	70	69
Composição do Biocombustível Bruto			
Fração Leve	13	9	12
Fração Pesada	54	61	57

* (gramas de produto / 100 g de óleo de soja).100

Observa-se que não houve variação significativa nos rendimentos dos vários produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico com as bauxitas tratadas com ácido. Embora a ativação ácida tenha tido efeito positivo sobre a área superficial do catalisador, esta característica textural do sólido não influenciou no aumento do rendimento dos produtos finais.

Segundo Idem et. al. (1997) no estudo da influência das características de vários catalisadores sobre a conversão catalítico do óleo de canola, observou-se que diferenças de conversão e rendimentos dos

produtos obtidos no craqueamento catalítico do óleo vegetal, sobre vários tipos de catalisadores, ocorrem principalmente devido a diferenças nas estruturas de poros e na forma seletiva dos sólidos estudados, e não devido ao aumento de suas áreas superficiais.

4.3.2 Análises cromatográficas dos produtos do craqueamento empregando bauxita ativada

Os resultados das análises cromatográficas dos produtos obtidos nos processos de craqueamento termo-catalítico com 10% (m/m) de bauxita ativada em ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ são mostrados nas Figuras 31 a 33.

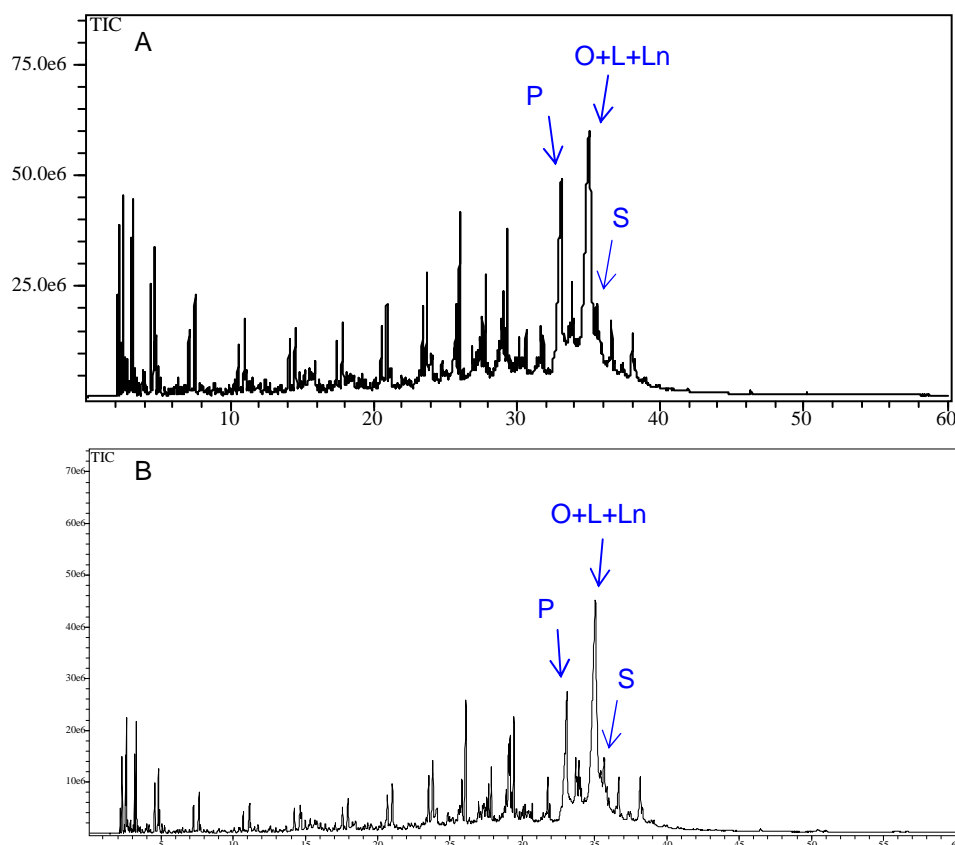


Figura 31. Cromatogramas de íons totais dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico com bauxita ativada com HCl $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (B) via sistema de craqueamento simples modificado.

Analisando os cromatogramas da Figura 31, observa-se que os biocombustíveis obtidos por craqueamento com bauxita ativada com ácido clorídrico foram muito semelhantes aos obtidos no processo em sistema de craqueamento simples (Figura 20), devido à presença de ácidos graxos de cadeia longa (os quais são os picos representados pelas setas azuis). Portanto, o tratamento ácido da bauxita diminuiu a atividade catalítica de desoxigenação dos produtos do craqueamento.

Apesar do aumento da área superficial observado na análise textural das bauxitas ativadas com ácido (item 4.1.5), este fator não teve efeito positivo no aumento da atividade catalítica da bauxita. Isto pode ser atribuído a dissolução de alumínio e ferro pelo tratamento ácido, os quais são os principais constituintes dos sítios da superfície ativa (TUMEN, F.; ALTUNDOGAN, H. S., 2003).

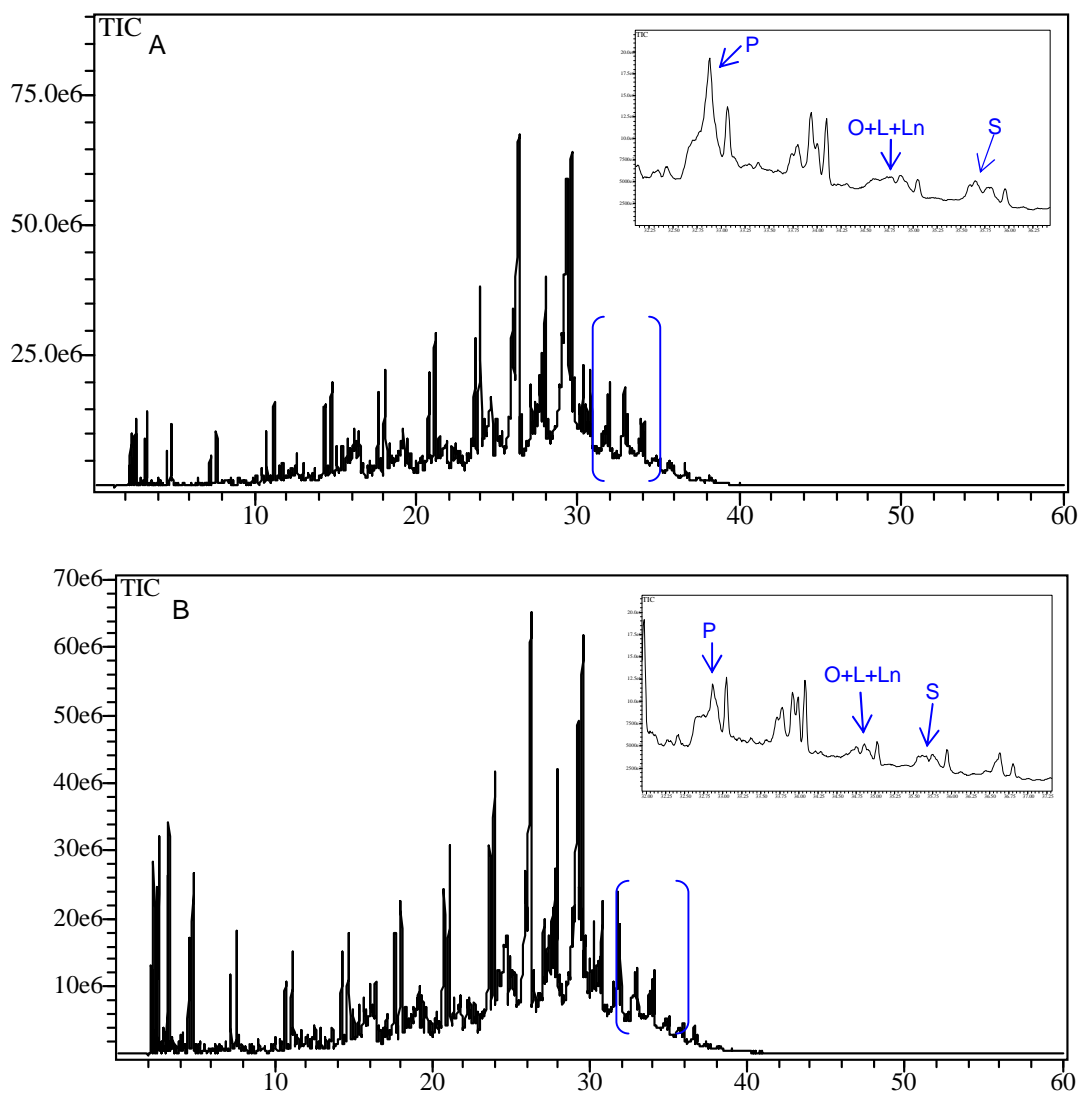


Figura 32 Cromatogramas de íons totais das frações pesadas dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico com bauxita ativada com $\text{HCl } 4 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e 1 mol.L^{-1} (B).

Nos cromatogramas das frações pesadas dos biocombustíveis brutos (Figura 32), observa-se uma redução dos picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa. Isto ocorre devido ao aquecimento para ocorrência da destilação para obtenção desta fração, tal como explicado anteriormente.

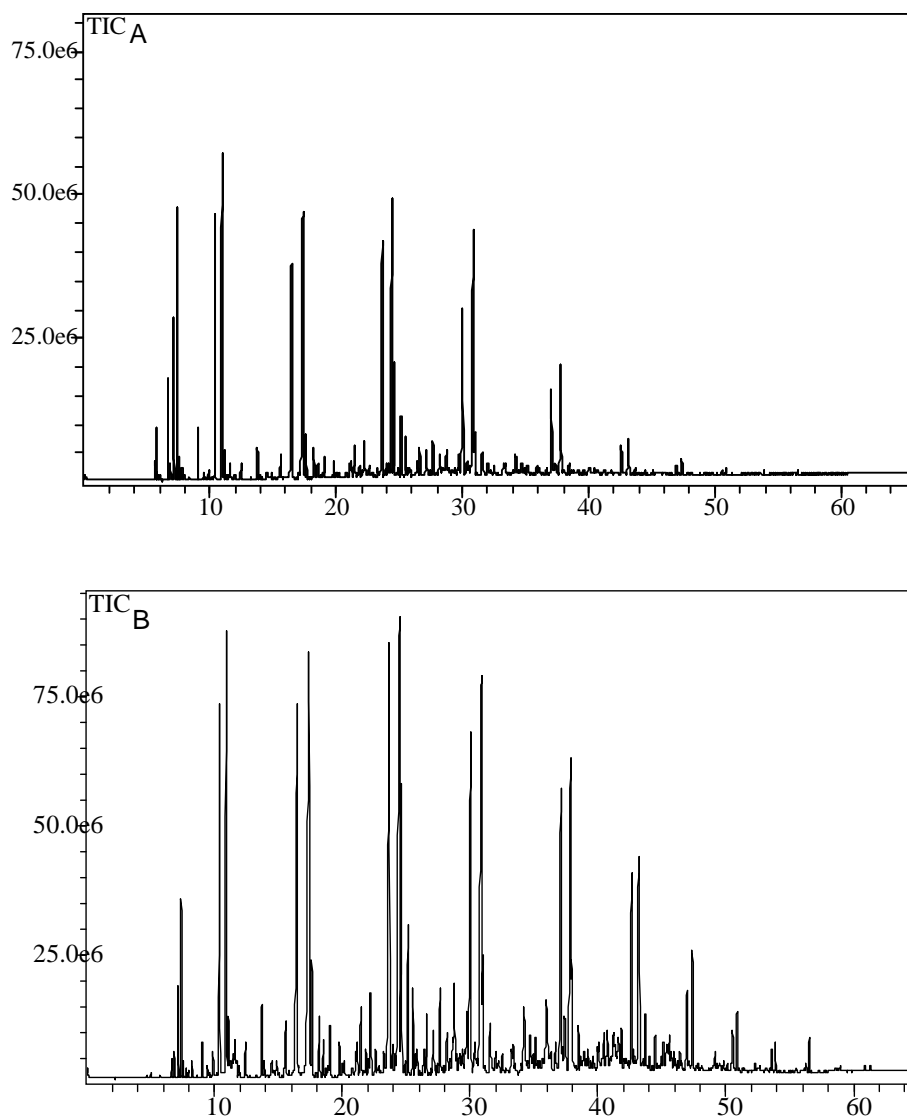


Figura 33. Cromatogramas de íons totais das frações leves dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico com bauxita ativada com HCl 4 mol.L⁻¹ (A) e 1 mol.L⁻¹ (B).

Em relação à composição dos biocombustíveis brutos e das frações resultantes das destilações dos biocombustíveis brutos obtidos no craqueamento termo-catalítico com bauxitas tratadas com ácido, observa-se que a composição foi a mesma dos produtos obtidos nos processos de craqueamento com bauxita calcinada termo-ativada.

4.3.3 Índice de acidez dos produtos do craqueamento empregando bauxita ativada

Na Tabela 11 encontram-se os resultados da determinação do índice de acidez para os biocombustíveis brutos e as frações leves e pesadas resultante da destilação dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico via craqueamento simples modificado utilizando bauxitas ativada em ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ e 4,0 mol.L⁻¹.

Tabela 11. Resultados do índice dos produtos obtidos por craqueamento termo-catalítico com 10% (m/m) bauxita calcinada termo-ativada e 10% (m/m) de bauxitas ativadas com ácido clorídrico.

<i>Catalisador</i>	<i>Índice de Acidez (mg KOH / g amostra)*</i>		
	<i>Biocombustível Bruto</i>	<i>Fração Pesada do Biocombustível</i>	<i>Fração Leve do Biocombustível</i>
Bauxita Calcinada Termo Ativada	44,6	60,2	43,0
Bauxita em HCl 1mol/L	100,0	69,9	71,7
Bauxita em HCl 4 mol/L	104,6	74,6	65,3

* *desvio-padrão relativo RSD (%) = 0,042*

Observa-se que os produtos obtidos por craqueamento termo-catalítico empregando-se as bauxitas ativadas em ácido clorídrico apresentaram índice de acidez maior do que os produtos obtidos com a bauxita sem tratamento ácido. Isto mostra que a ativação ácida da bauxita diminui a atividade catalítica e a eficiência na desoxigenação dos produtos finais.

A redução do índice de acidez observado para as frações pesadas dos biocombustíveis brutos obtidos com as bauxitas tratadas com ácido,

pode ser explicado, devido à decomposição dos ácidos graxos de cadeia longa durante a etapa de destilação para obtenção desta fração.

4.4 Quantidade de Catalisador

Para a otimização da quantidade de catalisador empregado no processo de craqueamento termo-catalítico do óleo de soja, foram realizados testes com 20% (m/m) e 30% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada empregando o sistema de craqueamento simples modificado, o qual foi considerado o melhor sistema de craqueamento.

No caso de catalisadores heterogêneos “naturais”, como argilas e bauxitas, o percentual empregado na maioria dos estudos utilizando esses catalisadores em diversos tipos de reações orgânicas é na faixa de 10% m/m a 20 % m/m. No trabalho de Rezende (2006) foram utilizadas argilas brasileiras da classe vermiculitas e bentonita em percentuais de 10 % m/m a 50% m/m para produção de biodiesel através da transesterificação e esterificação dos óleos de soja, coco, linhaça e mamona, sendo que as melhores conversões em ésteres metílicos para os dois catalisadores foram alcançadas com 50 % m/m de catalisador no caso da esterificação, obtendo conversão de 98,6%, e com 20% m/m de catalisador para a transesterificação, com conversão de 97,3%.

No trabalho de Ponde et. al. (1998) foi avaliado a recuperação e reutilização da caulinita natural ativada por ácido na reação de transesterificação de β -cetoésteres metílicos. A argila foi recuperada ao final da reação por filtração e reutilizada em pelo menos três ciclos consecutivos sem perda de atividade. Em 2002, Jin et. al. realizaram a recuperação da argila comercial K-10 através de lavagens com metanol, e posterior ativação a 120 °C, sendo possível sua reutilização na transesterificação de β -cetoésteres em três ciclos consecutivos sem perda significativa de atividade. Segundo Piluski e Hotza (2008) as bauxitas utilizadas em percolação de óleos podem ser reativadas por tratamento com solventes, vapor d' água e calcinação; que pode ser repetida centena de vezes sem perda apreciável

do poder descorante da bauxita ativada. Portanto, o emprego de grande quantidade do catalisador não é um fator limitante, pois as argilas e as bauxitas possuem baixo custo e possibilidade de reutilização

4.4.1 Balanço de massa dos produtos do craqueamento relacionado com a quantidade de catalisador

Na Tabela 12 encontram-se os resultados dos rendimentos dos produtos obtidos nos testes de craqueamento termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado empregando diferentes quantidades de catalisadores.

Tabela 12. Balanço de massas dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado empregando maiores quantidades de bauxita calcinada termo-ativada.

<i>Produtos</i>	<i>Percentual de conversão em produtos em função do percentual de catalisador (%)*</i>		
	<i>10% de bauxita</i>	<i>20% de bauxita</i>	<i>30% de bauxita</i>
<i>Produtos Líquidos e Gasosos</i>	83	82	83
<i>Biocombustíveis Líquidos e Gasosos</i>	79	77	78
<i>Coque</i>	17	18	17
<i>Produtos Gasosos</i>	12	13	13
<i>Produto Líquido</i>	71	69	70
<i>Composição do Produto Líquido</i>			
<i>Fração Aquosa</i>	4	5	5
<i>Biocombustível Bruto</i>	67	64	65
<i>Composição do Biocombustível Bruto</i>			
<i>Fração Leve</i>	13	23	18
<i>Fração Pesada</i>	54	41	47

* (gramas de produto / 100 g de óleo de soja).100

Apesar dos relatos na literatura mostrarem que maiores quantidade de catalisador resultaram num aumento do rendimento das reações de craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais empregando outros tipos de catalisadores (TWAIQ et.al., 1999; DANDIK, L; AKSOY, H. A., 1998; DANDIK et. al., 1998), não se observou variação significativa nos rendimentos dos produtos de craqueamento com o aumento da quantidade de bauxita.

4.4.2 Análises cromatográficas dos produtos de craqueamento relacionado com a quantidade de catalisador

Os resultados das análises cromatográficas dos produtos obtidos nos processos de craqueamento termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado empregando diferentes quantidades de bauxita calcinada termo-ativada encontram-se nas Figuras 34 a 36.

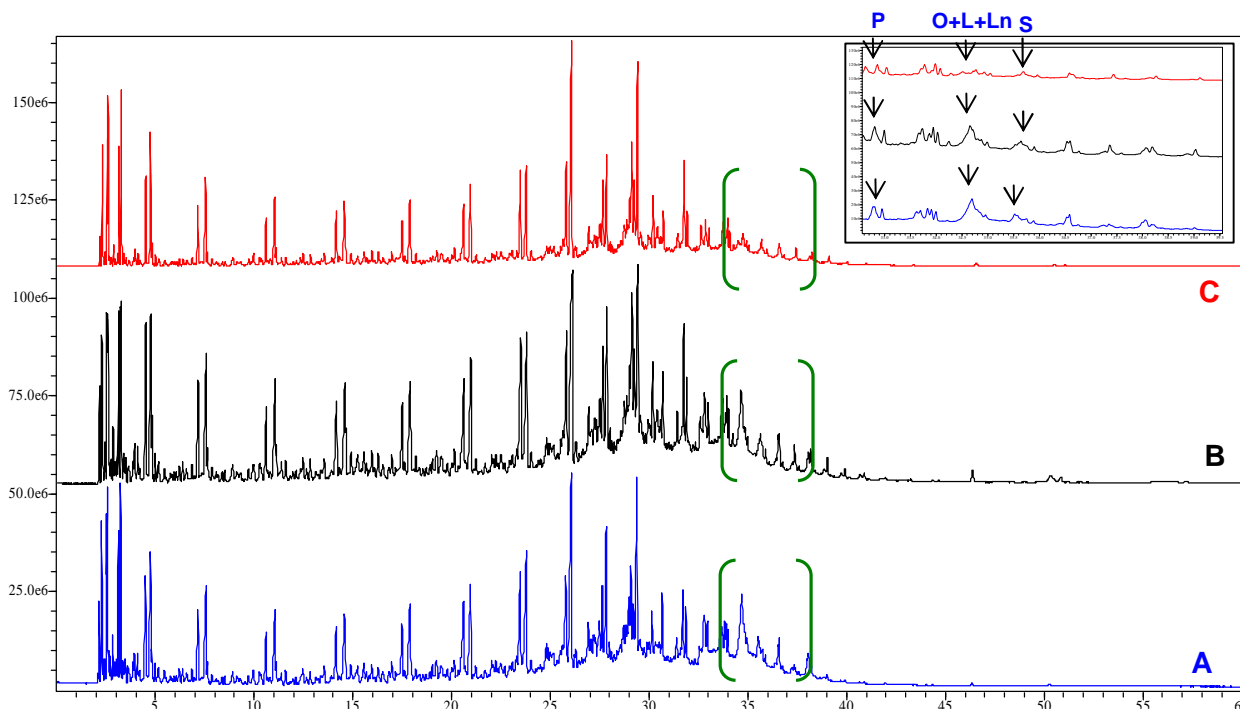


Figura 34. Cromatograma de íons totais dos biocombustíveis obtidos no craqueamento termo-catalítico com 10% da bauxita (A), 20% de bauxita (B) e 30% de bauxita(C).

Observa-se na Figura 34 que os picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa (picos representados pelas setas) sofreram redução quase completa no cromatograma de íons totais do biocombustível obtido no craqueamento termo-catalítico com 30 % de bauxita. Este resultado confirma que a quantidade de catalisador empregado esta diretamente relacionada com a desoxigenação dos produtos, mais precisamente no processo de descarboxilação dos ácidos carboxílicos formados durante a etapa de craqueamento primário.

As Figuras 35 e 36 mostram os resultados das análises cromatográficas das frações resultantes das destilações do biocombustíveis obtidos nos craqueamentos termo-catalítico com 20 % e 30% de bauxita.

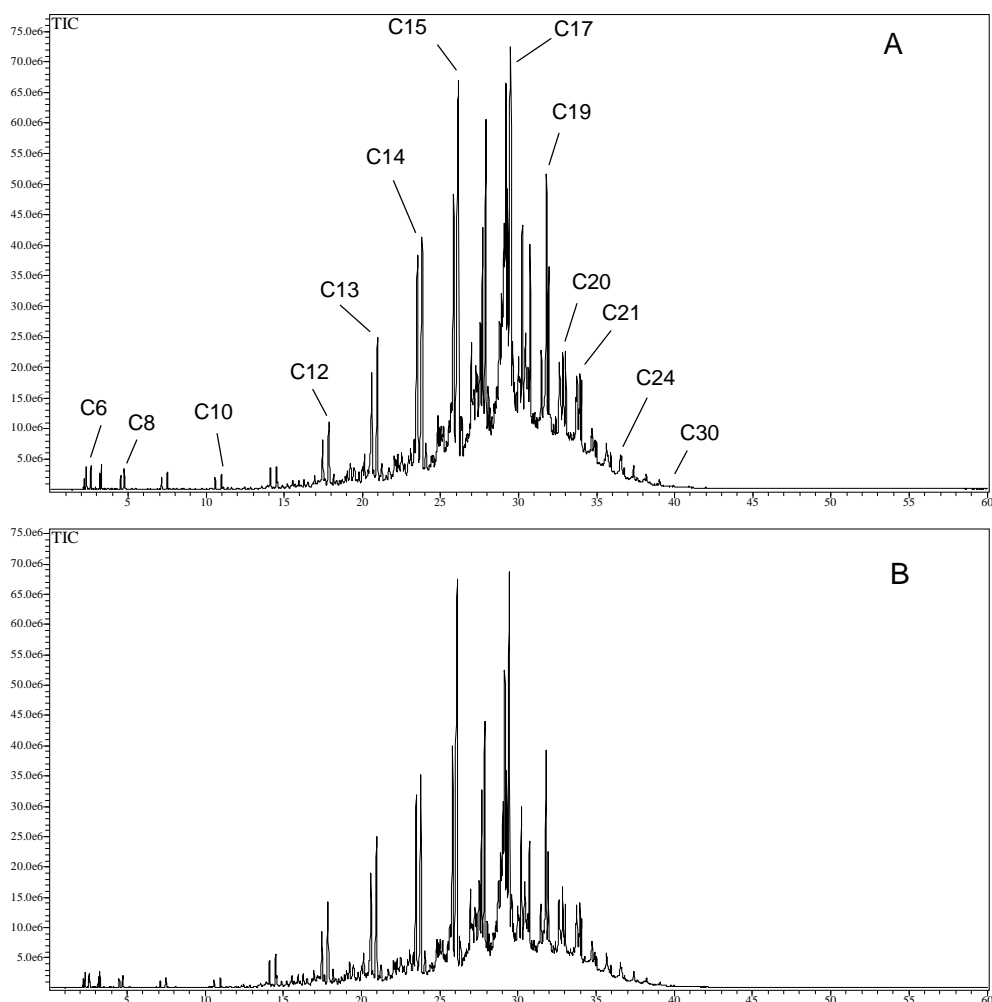


Figura 35. Cromatogramas de íons totais das frações pesada resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento termo-catalítico com 20% (A) e 30% (B) de bauxita.

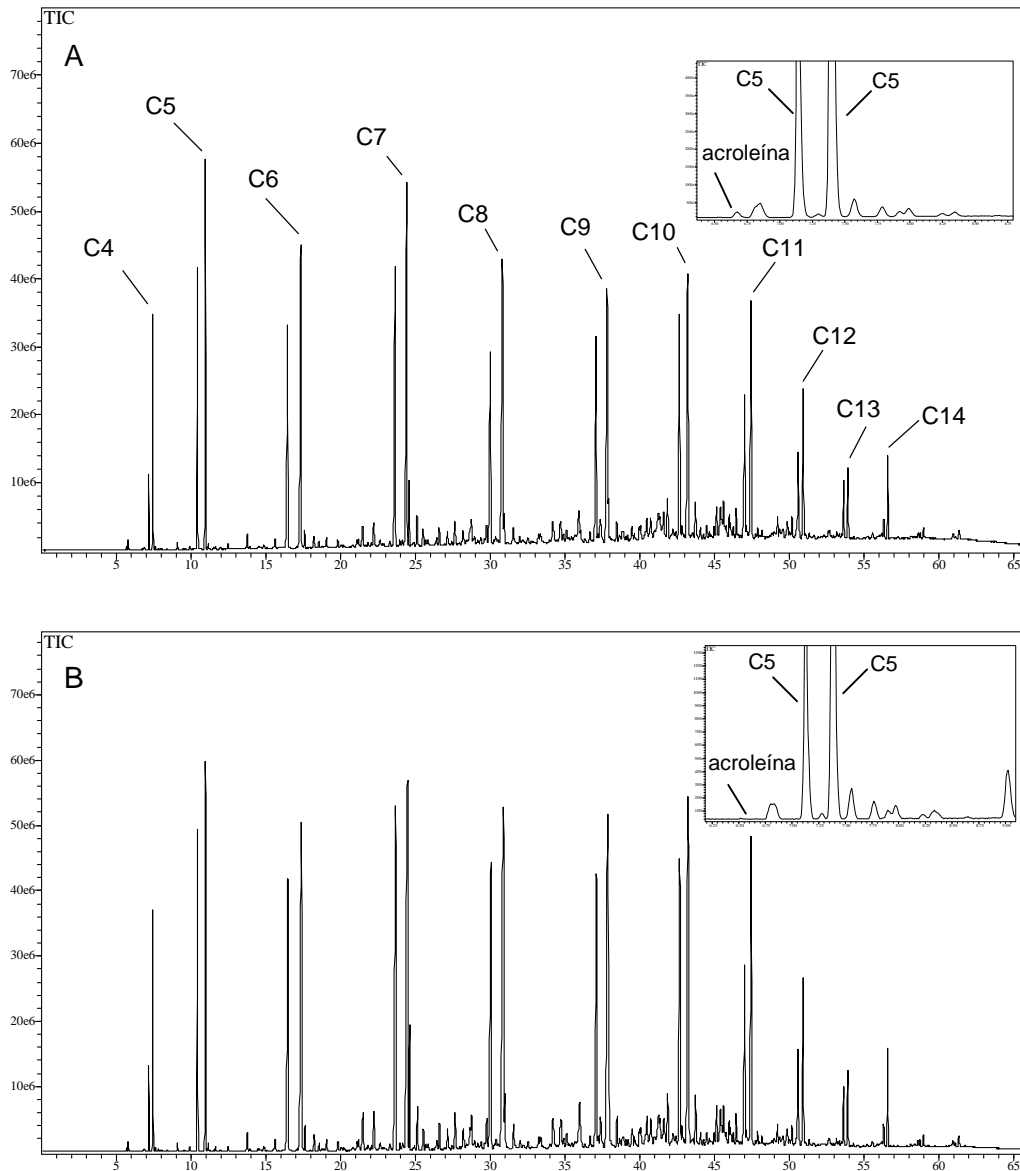


Figura 36. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultantes das destilações dos biocombustíveis obtidos por craqueamento termo-catalítico com 20% (A) e 30% (B) de bauxita.

A composição dos biocombustíveis brutos e das frações leves e pesadas dos biocombustíveis brutos apresentou os mesmos compostos observados nos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico com 10% de bauxita, sendo formadas por hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A fração leve apresentou hidrocarbonetos com 4 a 14 átomos de carbonos e compostos oxigenados com 2 a 8 átomos de carbonos, enquanto que a fração pesada apresentou hidrocarbonetos com 6 a 30

átomos de carbonos e compostos oxigenados com 8 a 20 átomos de carbono.

A Tabela 13 mostra os percentuais de acroleína presente nas frações leves dos biocombustíveis brutos. Verifica-se que com a utilização de 30% (m/m) de bauxita calcinada termo ativada foi possível obter a total decomposição deste composto, não sendo mais observada sua presença nesta fração, o que reforça a eficiência do catalisador em atuar nas reações de desoxigenação dos compostos oxigenados formados durante a primeira etapa do craqueamento.

Tabela 13. Percentual de acroleína nas frações leves dos biocombustíveis brutos obtidos com diferentes quantidades de catalisador empregando o sistema de craqueamento simples modificado.

<i>Quantidade de bauxita calcinada</i>	<i>Acroleína</i>	
	Percentual em área com relação a todas as substâncias presentes (%)	Percentual em relação ao maior teor de acroleína *(%)
10%	0,66	23
20%	0,01	0,4
30%	não contém	0,0

*maior teor de acroleína: amostra fração leve do biocombustível obtido no craqueamento térmico via sistema de craqueamento fracionado (tabela 8, item 4.2.3).

4.4.3 Índice de acidez dos produtos de craqueamento relacionado com a quantidade de catalisador

Na Tabela 14 encontram-se os resultados da determinação do índice de acidez para os biocombustíveis e para as frações leves e pesadas resultante da destilação dos biocombustíveis obtidos por craqueamento

termo-catalítico em sistema de craqueamento simples modificado empregando diferentes quantidades de bauxita calcinada termo-ativada.

Tabela 14. Resultados do índice de acidez dos biocombustíveis brutos e das frações resultantes da destilação dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento termo-catalítico empregando maiores quantidades de bauxita calcinada termo-ativada.

<i>Quantidade de catalisador</i>	<i>Índice de Acidez (mg KOH / g amostra)*</i>		
	<i>Biocombustível Bruto</i>	<i>Fração Pesada do Biocombustível</i>	<i>Fração leve do Biocombustível</i>
<i>sem catalisador</i>	120,9	96,8	63,7
<i>10% de bauxita</i>	44,6	60,2	43,0
<i>20% de bauxita</i>	35,0	20,7	36,6
<i>30% de bauxita</i>	27,1	17,5	33,4

desvio-padrão relativo RSD (%) = 0,042

Observa-se uma diminuição significativa do índice de acidez dos produtos finais do craqueamento com o aumento da quantidade de bauxita. Ao se empregar 30% de bauxita as reduções da acidez do biocombustível, e das frações leves e pesadas foram de 39%, 71% e 22,3%, respectivamente, quando se compara com os produtos obtidos com o uso de 10% de bauxita.

Estes resultados reforçam a eficiência da atividade catalítica da bauxita durante a segunda etapa do processo de craqueamento do óleo, ou seja, o aumento da quantidade de catalisador tem influência direta sobre a degradação dos ácidos graxos formados durante a primeira etapa do craqueamento, levando a diminuição considerável da acidez dos produtos gerados.

4.5 Craqueamento do óleo vegetal residual

Após a otimização da quantidade de catalisador empregado e a definição do sistema de craqueamento foi então realizado o craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual utilizando as melhores condições encontradas, as quais foram com 30% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada e utilizando o sistema de craqueamento simples modificado.

4.5.1 Balanço de massa dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual

Na tabela abaixo encontra-se os resultados dos rendimentos dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual. Com fins de comparação, a Tabela 15 também mostra os resultados dos rendimentos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo de soja comercial, realizado nas mesmas condições.

Tabela 15. Balanço de massa dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico com óleo de soja comercial e óleo vegetal residual empregando o sistema de craqueamento simples modificado utilizando 30% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada.

Produtos	Percentual de conversão em produtos em função do óleo vegetal (%)*	
	Óleo de soja comercial	Óleo vegetal residual
Produtos Líquidos e Gasosos	83	80
Biocombustíveis Líquidos e Gasosos	78	75
Coque	17	20
Produtos Gasosos	13	14
Produto Líquido	70	66
Composição do Produto Líquido		
Fração Aquosa	5	5
Biocombustível Bruto	65	61
Composição do Biocombustível Bruto		
Fração Leve	18	19
Fração Pesada	47	42

* (gramas de produto / 100 g de óleo de soja).100

Através dos valores encontrados na Tabela 15 verifica-se que o rendimento em biocombustíveis líquidos e gasosos (75%) e o percentual de biocombustível bruto (61%) obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual apresentaram resultados satisfatórios, sendo que não houve variações significativas nos rendimentos dos vários produtos obtidos no craqueamento do óleo vegetal residual quando comparado aos valores obtidos no craqueamento do óleo de soja comercial.

Estes resultados mostram que há possibilidade de se obter um biocombustível a partir de resíduos industriais através do processo de

craqueamento termo-catalítico constitui uma alternativa para reutilização de óleos e gorduras residuais.

4.5.2 Análises cromatográficas dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual

As Figuras 37 e 38 mostram os resultados das análises cromatográficas dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual em sistema de craqueamento simples modificado utilizando 30% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada.

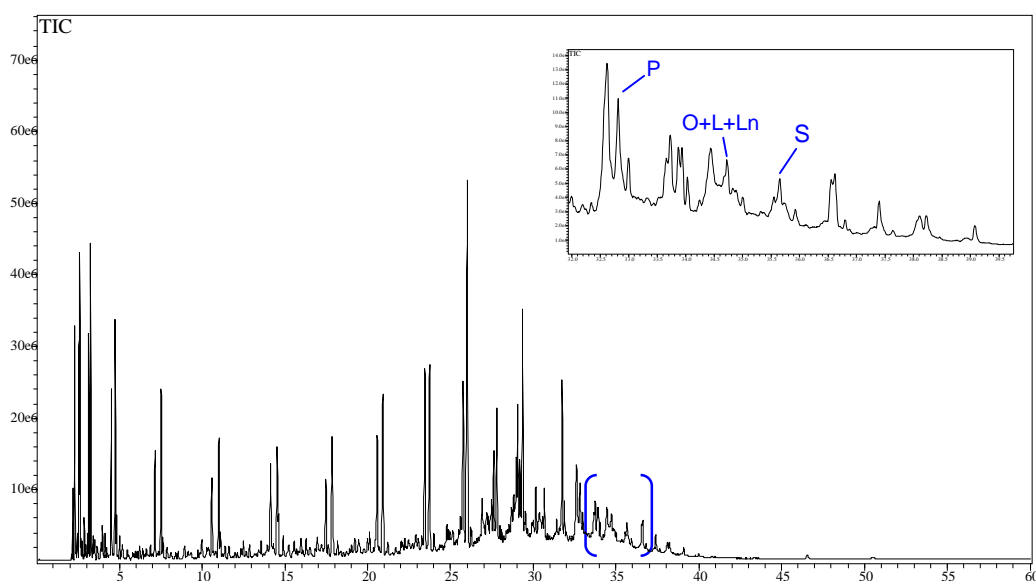


Figura 37. Cromatograma de íons totais do biocombustível bruto obtido no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual com 30% (m/m) de bauxita calcinada termo-ativada.

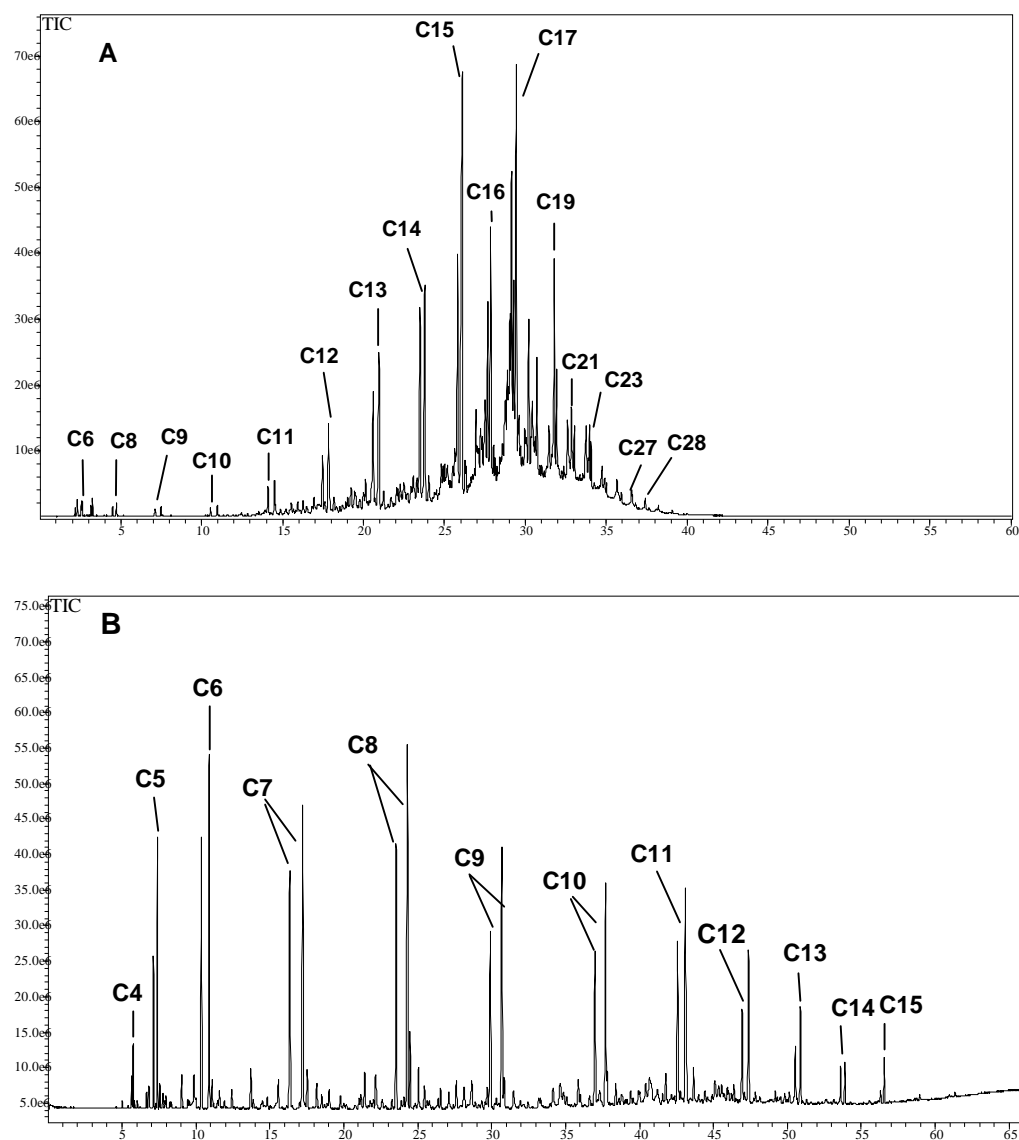


Figura 38. Cromatograma de íons totais da fração pesada (A) e leve (B) resultante da destilação do biocombustível bruto obtidos por craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual com 30% de bauxita calcinada termo-ativada.

O perfil cromatográfico do biocombustível bruto obtido no craqueamento do óleo vegetal residual foi bastante similar ao do biocombustível bruto do óleo de soja comercial obtido no teste de craqueamento termo-catalítico (Figura 34 C, item 4.4.2) empregando as mesmas condições reacionais. Observa-se através do cromatograma do biocombustível bruto (Figura 37) que houve a decomposição quase completa

dos ácidos graxos de cadeia longa, tais como os ácidos palmítico, oléico, linoléico, linolênico e esteárico, assim como observado no biocombustível bruto do óleo de soja obtido com 30% de bauxita calcinada termo-ativada.

Isto mostra que a alteração do tipo de matéria-prima a ser craqueada não afeta a atuação do catalisador na reação de craqueamento secundário, na qual ocorre à degradação das espécies ácidas formadas na primeira etapa do craqueamento. Vale ressaltar que o óleo vegetal residual é uma matéria-prima mais complexa do que o óleo vegetal comercial, devido a esses óleos serem utilizados repetidamente em fritura por imersão, sofrendo degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas, causando modificações nas suas características físico-químicas e sensoriais, fazendo o óleo tornar-se escuro, viscoso e com acidez elevada (COSTA NETO et. al., 1999).

Através dos cromatogramas das frações resultantes da destilação do biocombustível bruto (Figura 38) observa-se a mesma composição dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo de soja comercial, sendo formados por hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A fração pesada apresenta hidrocarbonetos com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos de carbono e compostos oxigenados contendo 8 a 20 átomos de carbonos, e a fração leve apresenta hidrocarbonetos com 4 a 15 átomos de carbonos, e compostos oxigenados contendo 2 a 8 átomos de carbonos.

Na fração leve do biocombustível bruto do óleo vegetal residual foi detectada a presença de acroleína apresentando percentual em área de 0,17%, enquanto que a fração leve do biocombustível bruto do óleo de soja comercial apresenta ausência deste composto. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de glicerina livre e derivado desta, presentes neste óleo, ocasionado pela liberação de ácidos graxos a partir de acilglicerídeos, como consequência do aquecimento e da água existente na fritura de alimentos.

A Tabela 16 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados para os biocombustíveis brutos obtidos no craqueamento termo-catalítico com óleo vegetal residual e com o óleo de soja comercial empregando o sistema de craqueamento simples modificado e utilizando 30% de bauxita calcinada termo-ativada.

Tabela 16. Composição (%) (*) dos produtos presentes nos biocombustíveis brutos obtidos no craqueamento termo-catalítico com óleo vegetal residual e com o óleo de soja comercial.

Compostos	Biocombustível Bruto	
	Óleo de Soja Comercial	Óleo Vegetal Residual
<i>Parafinas</i>	34,48 %	30,90 %
<i>Olefinas</i>	33,43 %	30,31 %
<i>Naftênicos</i>	6,13 %	6,62 %
<i>Aromáticos</i>	3,53 %	4,26 %
Total de Hidrocarbonetos	77,57 %	72,09 %
<i>Ácidos Graxos</i>	6,10 %	6,80 %
<i>Álcoois</i>	4,76 %	6,35 %
<i>Cetonas</i>	7,16 %	6,96 %
Total de Compostos Oxigenados	18,02 %	20,11 %
<i>Compostos não Identificados</i>	4,41 %	7,80 %

(*) em relação à área total

Analisando-se a Tabela 16, verifica-se que o biocombustível obtido com óleo de soja comercial apresenta maiores porcentagens de hidrocarbonetos (77,57%) e menores porcentagens de compostos oxigenados (18,02%) do que o biocombustível obtido com óleo vegetal residual. A presença de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos na composição dos biocombustíveis ocorrem devido à presença de insaturações dos acilglicerídeos que possibilitam reações de ciclização (ALENCAR et. al. 1988).

Observa-se que não foi possível identificar a natureza química de alguns compostos formados pelo processo de craqueamento, e que o biocombustível de óleo vegetal residual apresentou maiores porcentagens

de compostos não identificados (7,80%) do que o biocombustível de óleo de soja comercial (4,41%).

Essa diferença nos percentuais dos compostos formados no biocombustível do óleo vegetal residual com o óleo de soja comercial é consequência da maior complexidade da composição química do óleo de fritura, levando a formação de diferentes produtos.

4.5.3 Índice de acidez dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual

A Tabela 17 apresenta os resultados da determinação do índice de acidez para os produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual em sistema de craqueamento simples modificado utilizando 30% de bauxita calcinada termo-ativada, e também apresenta os resultados para os produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo de soja comercial realizado nas mesmas condições reacionais.

Tabela 17. Resultados do índice de acidez do biocombustível brutos e das frações resultantes da destilação do biocombustível bruto obtido no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual e do óleo de soja comercial.

<i>Amostras</i>	<i>Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)*</i>		
	<i>Biocombustível Bruto</i>	<i>Fração Pesada do Biocombustível Bruto</i>	<i>Fração leve do Biocombustível Bruto</i>
Óleo Vegetal Residual	36,6	25,5	38,2
Óleo de Soja Comercial	27,1	17,5	33,4

* desvio-padrão relativo RSD (%) = 0,042

Observa-se um aumento do índice de acidez para os produtos obtidos por craqueamento termo-catalítico utilizando óleo vegetal residual quando se

compara aos obtidos com óleo de soja comercial. Essa acidez mais elevada dos produtos do craqueamento do óleo vegetal residual era esperada, devido a este óleo apresentar maior quantidade de ácidos graxos livres antes mesmo do processo de craqueamento, visto que o índice de acidez do óleo vegetal residual foi de 3,216 mg KOH.g⁻¹ enquanto que o óleo de soja comercial foi de 0,025 mg KOH.g⁻¹.

Embora os valores de acidez do biocombustível bruto e das frações leve e pesada do biocombustível bruto serem maiores do que os respectivos produtos obtidos com óleo de soja comercial, estes valores de índice de acidez ainda continuam sendo inferiores aos obtidos na literatura (Lima et. al., 2004; Quirino, 2006; Silva, 2007), para os quais o menor valor encontrado para o produto resultante do craqueamento do óleo de soja foi de 75,5 mg KOH.g⁻¹.

4.6 Bauxita “*in natura*”

A fim de avaliar a potencialidade da bauxita “*in natura*” na reação de craqueamento catalítico de óleos vegetais foi realizado o craqueamento termo-catalítico do óleo de soja comercial e do óleo vegetal residual empregando as melhores condições reacionais encontradas, as quais foram o sistema de craqueamento simples modificado e utilizando 30% de catalisador.

4.6.1 Craqueamento termo-catalítico empregando bauxita “*in natura*”

Nos testes de craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*” ocorreu à formação de um produto sólido de aspecto pastoso, além da formação dos produtos gasosos e líquidos. Portanto o produto resultante do craqueamento, o qual foi coletado no balão coletor, era composto por um produto sólido pastoso e pelo produto líquido, os quais foram separados por filtração em papel de filtro. Posteriormente, o produto líquido composto por

duas frações, sendo uma aquosa e outra orgânica, foi separado em funil de separação, sendo a fração orgânica corresponde ao biocombustível bruto. Por fim, o biocombustível bruto foi submetido à destilação simples, obtendo assim a fração leve e pesada do biocombustível e também um óleo residual, o qual corresponde ao produto remanescente no balão de destilação, composto por substâncias de difícil vaporização. Na Figura 38 apresenta-se o esquema de obtenção de produtos durante o craqueamento termo-catalítico do óleo de soja comercial e do óleo vegetal residual utilizando bauxita “*in natura*”.

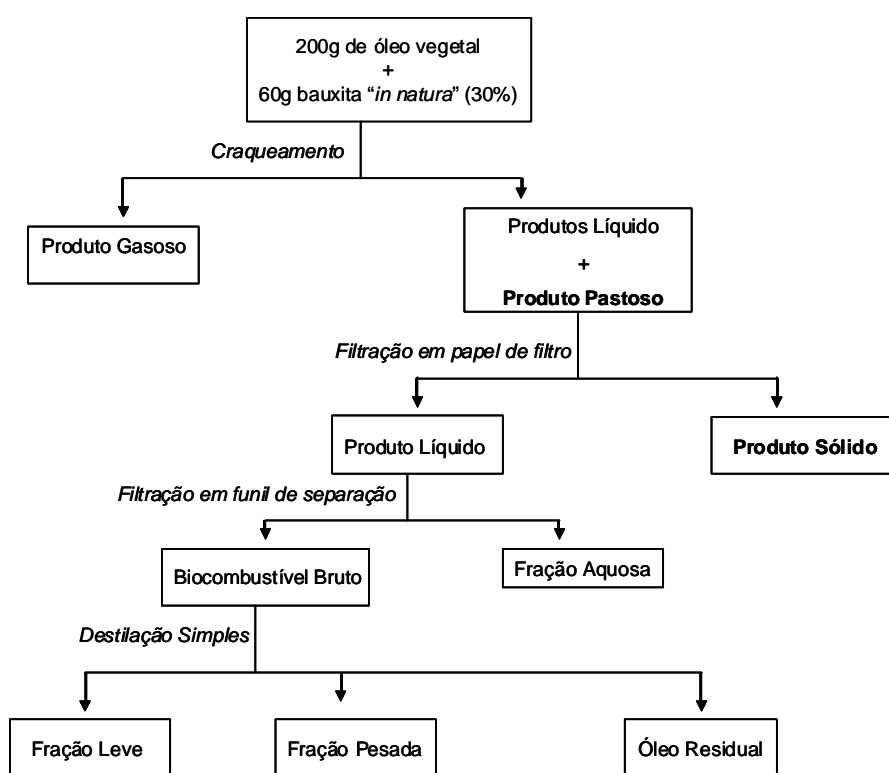


Figura 39. Esquema de formação dos produtos no processo de craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”.

Durante o processo de craqueamento, quando o sistema alcançou 370°C, começou a ocorrer a condensação de produto de coloração negra, similar ao piche de petróleo, o qual solidificou no condensador, e foi então denominado de produto sólido. A figura abaixo mostra uma foto da ocorrência de formação deste produto negro durante a reação.



Figura 40. Foto da formação dos produtos durante a reação de craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”.

Vale Observar a formação do produto sólido somente para reação do craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”, ao se utilizar a bauxita calcinada termo ativado não ocorre à formação este produto. De acordo com os resultados da análise térmica (item 4.1.3), a bauxita “*in natura*” sofre desidratação num faixa de temperatura de 280°C a 320°C, portanto ocorre transferência de água para o sistema reacional, pois a temperatura de reação de craqueamento é de 400°C, isto possivelmente interfere na formação dos produtos finais do craqueamento.

Este resultado mostra que a bauxita “*in natura*” não apresenta atividade catalítica para a reação de craqueamento de óleos vegetais e ainda resulta em reações imprevisíveis, as quais não formam completamente compreendidas. Portanto, há a necessidade da etapa de calcinação do material para que a bauxita apresente propriedades físico-químicas satisfatórias para sua aplicação em reações de craqueamento.

4.6.2 Balanço de massa dos produtos empregando bauxita “*in natura*”

Os valores obtidos para o balanço de massa dos produtos do craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*” empregando o sistema de craqueamento simples modificado e 30% de catalisador encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18. Rendimentos dos produtos formados durante o craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”.

Percentual dos Produtos (%)*	Óleo de Soja	Óleo Vegetal Residual
Conversão em Produtos Líquidos e Gasosos	87	93
Conversão em Biocombustíveis Líquidos e Gasosos	71	64
Coque	13	7
Produtos Gasosos	15	22
Fração Aquosa	7	3
Produto Sólido	10	26
Biocombustível Bruto	56	42
Composição do Biocombustível Bruto		
Fração Leve	12	8
Fração Pesada	21	23
Óleo Residual	23	11

* (gramas de produto / 100 g de óleo de soja).100

Pelos valores encontrados na Tabela 18 verificam-se altos rendimentos em produtos líquidos e gasosos tanto para o óleo vegetal residual quanto para o óleo de soja comercial, que foram de 93% e 87%, respectivamente. Apesar destas altas taxas de conversão obtidas na reação

de craqueamento utilizando bauxita “*in natura*”, esse processo resulta em baixos rendimentos de biocombustíveis brutos e formação de quantidades significativas de produto sólido, o qual não se observa normalmente a formação em reação de craqueamento termo-catalítico, não sendo estudado no presente trabalho.

Em relação à composição do biocombustível bruto observam-se menores percentuais de fração leve e pesada resultantes da destilação do biocombustível e maiores formações de óleo residual no processo. A grande quantidade do óleo residual formado torna o processo inviável.

4.6.3 Análise térmica dos produtos de craqueamento empregando bauxita “*in natura*”

A fim de avaliar o comportamento térmico dos produtos finais do craqueamento termo-catalítico utilizando a bauxita “*in natura*” realizou-se a análise térmica por termogravimetria, as figuras a seguir mostram as curvas TG dos produtos formados no craqueamento. Também é apresentada a curva TG do biocombustível bruto obtido no craqueamento utilizando bauxita calcinada termo ativada e a curva TG do óleo de soja.

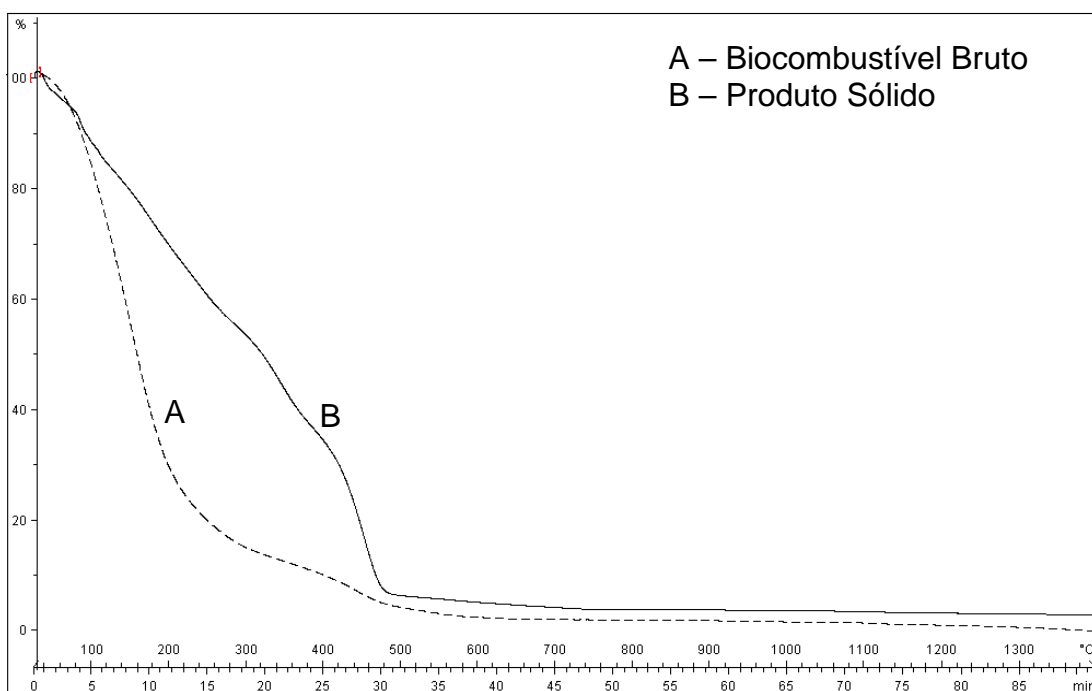


Figura 41. Curvas TG do biocombustível (A) e do produto sólido (B) obtido no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”.

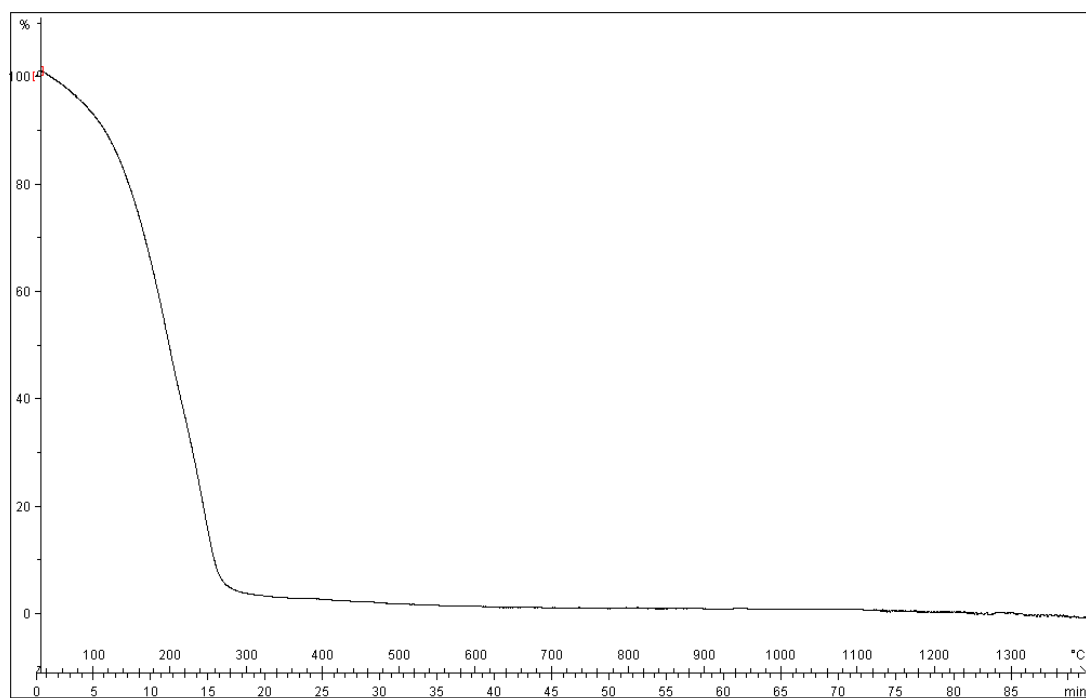


Figura 42. Curva TG do biocombustível bruto obtido no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita calcinada termo ativada.

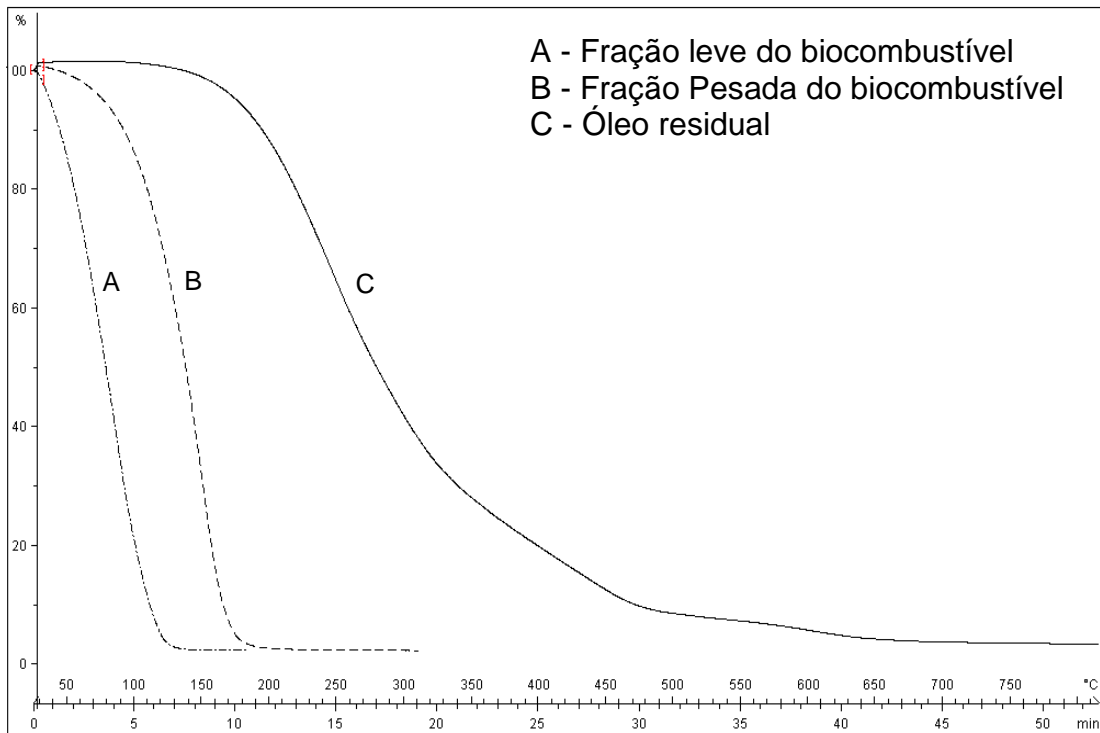


Figura 43. Curvas TG das frações resultantes da destilação do biocombustível obtido no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*”.

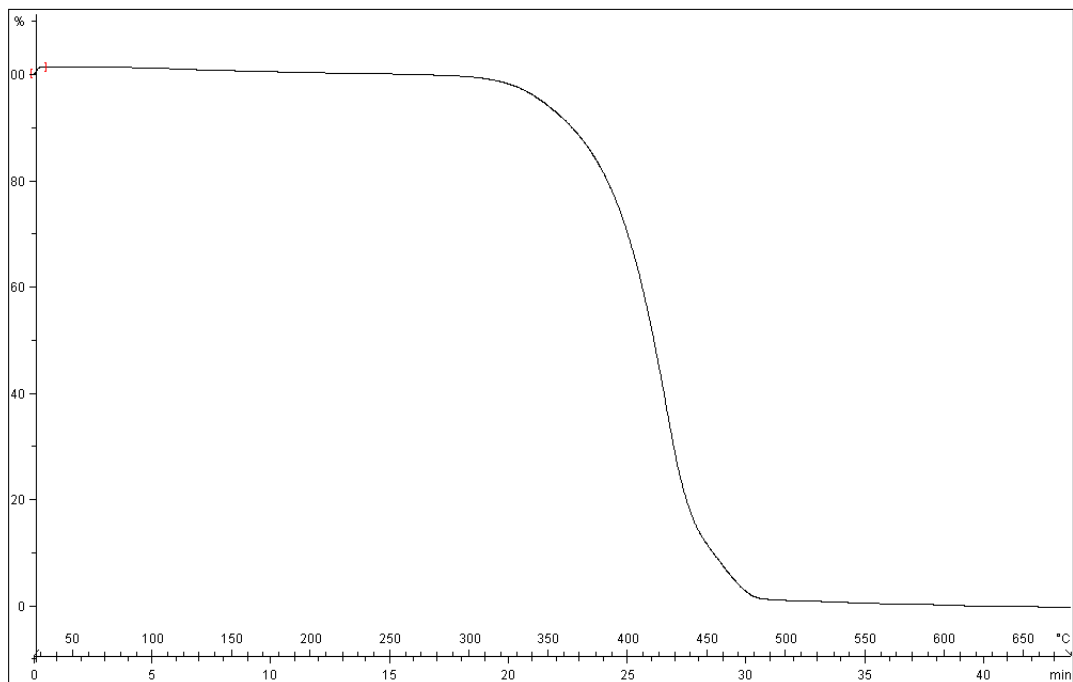


Figura 44. Curva TG do óleo de soja.

Pelas curvas TG das Figuras 41 e 42 pode-se observar que os produtos formados no craqueamento têm comportamento térmico de mistura de substâncias de alta volatilidade, pois há perda de massa constante desde o início da análise TG. Na curva TG do bicomcombustível bruto obtido com bauxita calcinada termo ativada (Figura 42) observa-se volatilização da amostra em apenas uma etapa de perda de massa com temperatura final de 290°C, enquanto que para o biocomcombustível bruto obtido com bauxita “*in natura*” (Figura 41) há perda de massa em duas etapas, finalizando somente em 600°C. Através da curva TG do produto sólido (Figura 41) observa-se perda de massa por volatilização e/ou decomposição dos compostos até 800°C.

Observa-se que as curvas TG da fração leve e pesada do biocomcombustível bruto obtido no craqueamento utilizando bauxita “*in natura*”. (Figura 43) apresentam comportamento térmico característico de amostras com alta volatilidade, ocorrendo etapa única de perda de massa tanto na fração leve quanto na pesada, finalizando nas temperaturas de 125°C e 200°C, respectivamente. O óleo residual apresenta estabilidade térmica até 125°C, com posterior decomposição térmica dos compostos até 600°C.

Analisando a curva TG do óleo de soja (Figura 44) e do óleo residual (Figura 43) observa-se comportamento térmico bastante similar entre os dois produtos o que indica que a reação de craqueamento termo-catalítico utilizando a bauxita “*in natura*” não foi completa, pois o óleo vegetal não se converteu totalmente em produtos líquidos e gasosos.

Portanto, através da avaliação do comportamento térmico dos produtos finais do craqueamento com bauxita “*in natura*”, verificou-se que a fração leve e pesada resultante da destilação do biocomcombustível bruto apresentaram temperaturas de decomposição térmica de no máximo 200°C, permitindo a análise desses por cromatografia gasosa. Já o produto sólido, o biocomcombustível bruto e a fração de óleo residual apresentaram temperatura final de decomposição térmica acima do limite da temperatura permitido para HRGC-MS (350°C), impossibilitando sua análise cromatográfica via esta técnica analítica.

4.6.4 Análise cromatográfica dos produtos de craqueamento empregando bauxita “*in natura*”

Os resultados das análises cromatográficas das frações leves e pesadas dos biocombustíveis brutos obtido no craqueamento termocatalítico do óleo de soja e óleo vegetal residual empregando 30 % de bauxita “*in natura*” estão representados nas Figuras 44 e 45.

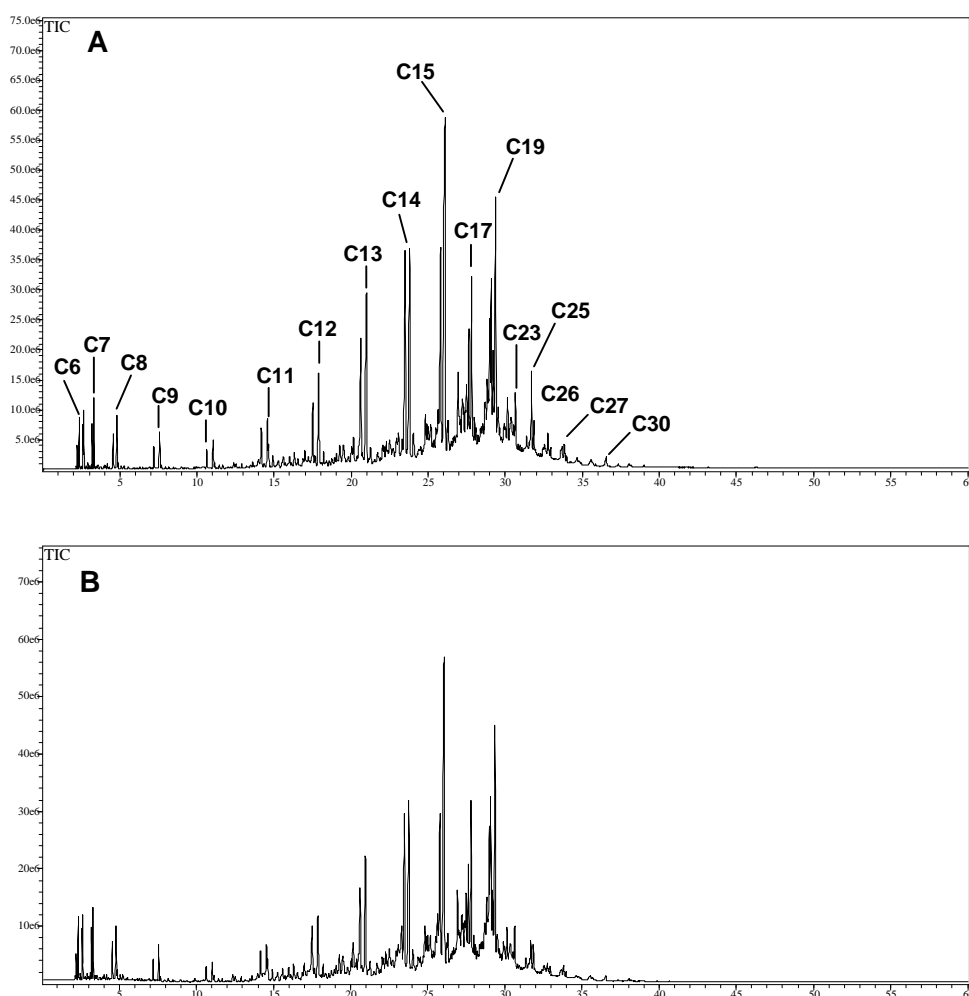


Figura 45. Cromatogramas de íons totais das frações pesadas resultante da destilação do biocombustíveis brutos obtido com óleo vegetal residual (A) e com óleo soja. (B).

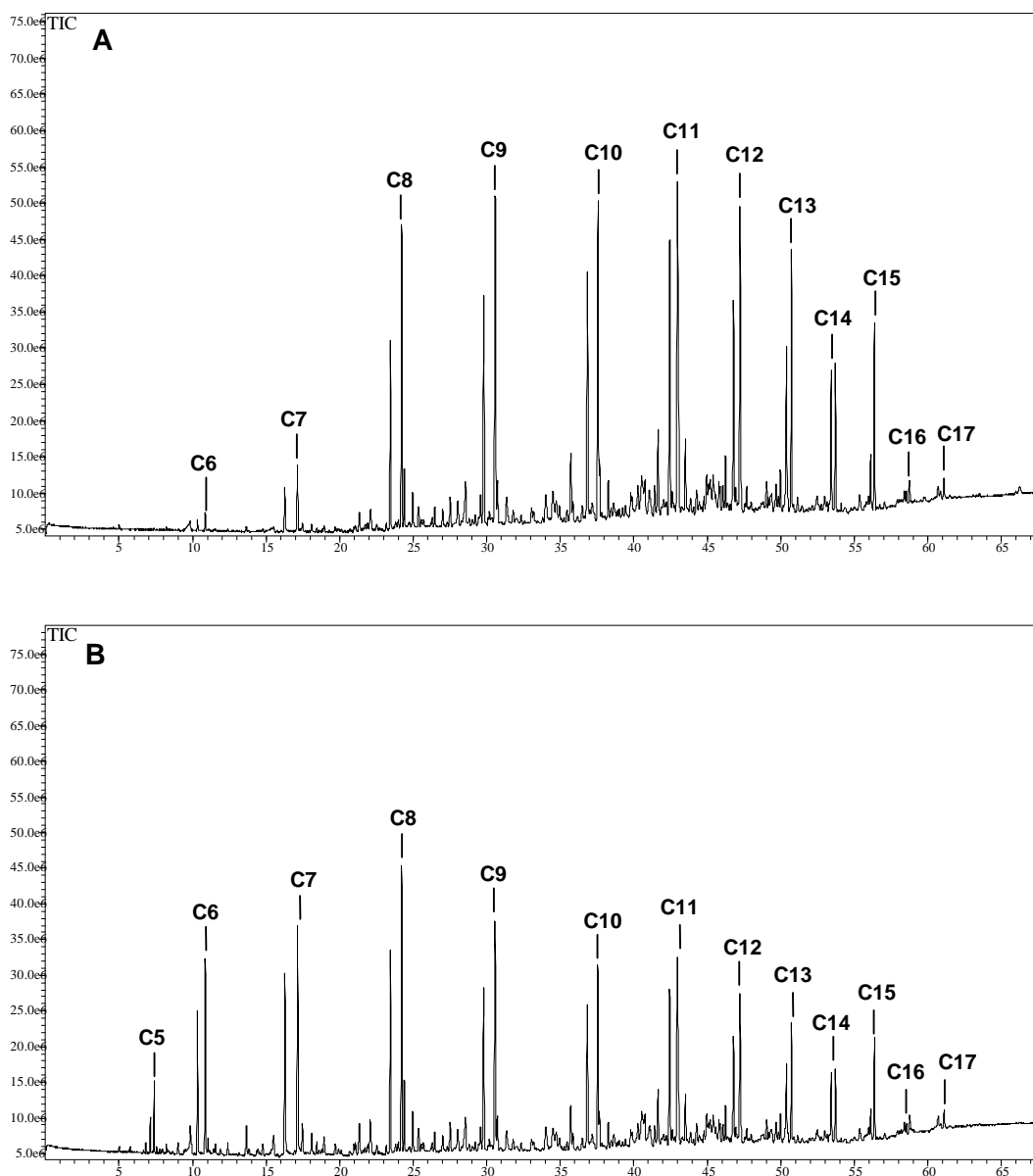


Figura 46. Cromatogramas de íons totais das frações leves resultante da destilação do biocombustíveis brutos obtido com óleo vegetal residual (A) e com óleo soja. (B).

O perfil cromatográfico das frações pesadas do biocombustível bruto obtidas no craqueamento termo-catalítico com óleo de soja e com óleo vegetal residual utilizando bauxita “*in natura*” foi bastante similar ao cromatograma da fração pesada do biocombustível obtido no craqueamento empregando bauxita calcinada termo ativada, sendo observado em sua

composição hidrocarbonetos de cadeia carbônica na faixa de 6 a 30 átomos de carbonos e compostos oxigenados com 5 a 22 átomos de carbonos.

As frações leves resultantes da destilação dos biocombustíveis brutos obtidos nos craqueamentos utilizando bauxita “*in natura*” resultaram em maior formação de compostos de cadeia carbônica maiores do que os observados na fração leve do biocombustível obtido no craqueamento empregado bauxita calcinada termo ativada. Os hidrocarbonetos presentes na fração leve do biocombustível com óleo vegetal residual apresentam faixa da carbônica de 6 a 17 átomos de carbonos e de 5 a 17 átomos de carbonos para a fração leve do biocombustível com óleo de soja. Isso indica que a bauxita “*in natura*” é um catalisador menos eficiente que a bauxita calcinada termo ativada.

4.6.5 Índice de acidez dos produtos do craqueamento empregando bauxita “*in natura*”

Os resultados da determinação do índice de acidez dos biocombustíveis brutos e das frações leves e pesadas dos biocombustíveis brutos no craqueamento termo-catalítico do óleo de soja e óleo vegetal residual empregando 30 % de bauxita “*in natura*” estão expressos na Tabela 19.

Tabela 19. Índice de acidez dos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico do óleo de soja e do óleo vegetal residual empregando bauxita “*in natura*”.

Amostras	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)*		
	Biocombustível Bruto	Fração Pesada do Biocombustível Bruto	Fração leve do Biocombustível Bruto
Óleo de Soja Comercial	39,8	18,5	35,1
Óleo Vegetal Residual	52,4	33,4	44,6

* desvio-padrão relativo RSD (%) = 0,042

Verifica-se que os produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico utilizando bauxita “*in natura*” apresentaram índice de acidez maior do que os produtos obtidos no craqueamento com bauxita calcinada termo ativada empregando as mesmas condições reacionais (Item 4.4.3 - Tabela 14).

Observa-se também que os produtos resultantes do craqueamento com óleo de vegetal residual apresentam índice de acidez mais elevado do que os obtidos com óleo de soja comercial. Isto mostra que a qualidade da matéria-prima utilizada no processo de craqueamento interfere na composição dos produtos formados, sendo que o óleo vegetal residual por apresentar originalmente maior conteúdo de ácidos graxos resulta também na formação de produtos de craqueamento com altas quantidades de ácidos graxos livres.

5. CONCLUSÃO

A caracterização da bauxita “*in natura*” mostrou que o sólido é composto basicamente pelo mineral gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), seguido de semicristalitos de goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) e óxido de silício (SiO_2). A análise termogravimétrica mostrou três etapas de decomposição, as quais se devem principalmente a liberação de água das hidroxilas presentes nos hidróxidos de alumínio levando a formação dos óxidos de alumínio. O estudo das propriedades texturais verifica-se característica de sólido com ausência de mesoporosidade, com baixos valores de área superficial total e diâmetro e volume de poros.

Os resultados de caracterização da bauxita calcinada termo ativada mostram que durante o processo de calcinação ocorre à desidratação das fases de hidróxidos de alumínio e ferro presentes levando a formação das fases de óxido metaestáveis de alumínio e ferro, os quais corresponde as fases $\gamma\text{-AlO(OH)}$, Fe_2O_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A calcinação proporcionou aumento considerável de área superficial e tamanho e volume de poros, além de mudanças na característica do sólido para mesoporoso, com poros no formato de cunhas, cones ou placas paralelas.

O processo de ativação ácida da bauxita calcinada proporcionou aumento da área superficial total e do volume e diâmetro dos poros, sendo que este acréscimo foi proporcional ao aumento da concentração de ácido, pois em concentrações mais altas de ácido maiores proporções de íons ferro são trocados por íons hidrogênio.

O craqueamento térmico e termo-catalítico do óleo de soja conduzem na formação de biocombustíveis contendo hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, aromáticos, ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis. A destilação do biocombustíveis resulta em fração leve contendo compostos de faixa carbônica de 4 a 14 átomos de carbonos e em fração pesada apresentando compostos com cadeia carbônica na faixa de 6 a 30 átomos de carbonos.

Os produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico apresentaram melhores resultados do que os obtidos no craqueamento térmico, devido às menores quantidades de espécies ácidas presentes nos produtos finais do craqueamento termo-catalítico. Portanto, o catalisador utilizado demonstrou atuar no processo de craqueamento secundário, no qual os ácidos graxos se decompõem originando hidrocarbonetos.

Embora o sistema de craqueamento simples ter gerado os melhores resultados em relação ao rendimento em produtos líquidos e gasosos e formação de biocombustíveis brutos do que o sistema de craqueamento simples modificado, este último proporcionou a obtenção de produtos com menor índice de acidez e menor teor de acroleína. Assim sendo, a composição química dos produtos de craqueamento termo-catalítico é dependente do tipo de reator empregado.

O tratamento ácido da bauxita calcinada termo-ativada resultou em aumento na área superficial, diâmetro e volume de poros no material. Apesar destas modificações texturais observadas na bauxita ativada com ácido, estes fatores não resultaram em aumento da atividade catalítica do catalisador, não sendo verificado maior rendimento e redução da acidez dos produtos finais do craqueamento.

O aumento da quantidade de catalisador de 10 % para 30 % propiciou redução significativa de acidez do biocombustível, e das frações leve e pesada e também redução do teor de acroleína presente nas frações leves do biocombustível, mostrando assim o potencial da bauxita calcinada em atuar na reação de descarboxilação dos ácidos carboxílicos formados durante a etapa de craqueamento primário.

O craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual utilizando bauxita calcinada termo ativada empregando as condições reacionais otimizadas possibilitou obter resultados satisfatórios em rendimento de produtos líquidos e gasosos e de percentual de biocombustível bruto. O biocombustível bruto e as frações resultantes da destilação do biocombustível bruto apresentaram composição similar aos produtos obtidos no craqueamento termo-catalítico com óleo de soja comercial empregado as mesmas condições reacionais, sendo formados por hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A fração leve do biocombustível bruto foi composta de hidrocarbonetos na faixa da gasolina de petróleo, enquanto que a faixa de hidrocarbonetos presentes na fração pesada do biocombustível era comparável à fração diesel do petróleo.

Apesar dos valores de índice de acidez dos produtos finais do craqueamento do óleo vegetal residual terem sido maiores do que os encontrados para o óleo de soja comercial, estes valores ainda continuam sendo inferiores aos obtidos na literatura.

Os resultados encontrados no craqueamento termo-catalítico do óleo vegetal residual mostram que este processo constitui uma alternativa para se obter um biocombustível a partir de resíduos industriais, possibilitando a redução das emissões de gases poluentes, por ser este um combustível limpo, oriundo de fontes renováveis, e também combatendo os impactos ambientais decorrentes do descarte incorreto desses óleos residuais.

Os testes de craqueamento termo-catalítico empregando bauxita "*in natura*" geraram baixos rendimentos de biocombustíveis brutos e das frações leves e pesadas dos biocombustíveis brutos, e na formação de quantidades significativas de produto sólido pastoso e óleo residual, tornando o processo inviável.

Este produto sólido pastoso formado no craqueamento termo-catalítico empregando bauxita "*in natura*" não foi observado nas outras reações de craqueamento termo-catalítico, o que mostra que a bauxita "*in natura*" não apresenta atividade catalítica para a reação de craqueamento de óleos vegetais e ainda resulta em reações imprevisíveis, as quais não formam completamente compreendidas.

As análises cromatográficas das frações resultantes das destilações dos biocombustíveis brutos utilizando bauxita “*in natura*” mostraram que a composição das frações pesadas foi bastante similar aquelas obtidas no craqueamento empregando bauxita calcinada termo ativada, enquanto que as frações leves resultaram na formação de compostos de cadeia carbônica maiores do que os observados nestas mesmas frações dos biocombustíveis com bauxita calcinada termo ativada. Não foi possível realizar as análises dos biocombustíveis brutos por estes apresentarem temperatura final de decomposição térmica acima do limite da temperatura permitido para o HRGC-MS.

Assim, a bauxita calcinada termo ativada mostra-se um catalisador mais vantajoso no craqueamento em relação a outros catalisadores, devido ao seu baixo custo, por não necessitar de tratamento químico para aumentar sua ativação, por possibilitar a obtenção de produtos com menor acidez – ainda que os valores obtidos sejam superiores ao valor máximo permitido para biodiesel – e isento de acroleína, podendo assim ser empregado no processo de craqueamento termo-catalítico na obtenção de biocombustíveis de composição similar aos principais derivados de petróleo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Y. V. Protocolo de Quioto e o Biodiesel CONPET- Programa nacional da racionalização do uso de derivados do petróleo. Ministério de Minas e Energia. Disponível em:< <http://www.conpet.gov.br/artigos> > Acessado em: 20 jan. 2009.

ACIKGOZ, C.; ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 71, p. 417–429, 2004.

ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy & Fuels*, n. 19, p. 1735-1741, 2005.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. *J. Agric. Food Chem.*, v. 31, p. 1268-1270, 1983.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. Comparação entre os produtos de pirólise do ácido oléico e esteárico. *Química Nova*, v.11, n.2, p.199-203, 1988.

ALTUNDOGAN, H. S.; TÜMEN, F. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxitell: The activation study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V. 78, p.824-833, 2003.

ANP – Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp> > Acessado em: 22 jan. 2009.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/conheca/anuario_anp_2008.pdf> Acessado em: 13 jan. 2009.

AOCS – American Oil Chemists Society. Official Methods Ca 5a-40, Washington, 5th ed., 2002.

AQUINO, T. F. Beneficiamento Químico da Bauxita de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

ARAÚJO, P. D. Impactos ambientais na matriz de consumo de combustíveis pela introdução de uma frota de combustíveis leves com células a combustível na cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

AZEVÊDO, L. C.; REIS, M. M.; DA SILVA, L. A.; DE ANDRADE, J. B. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. Química Nova, V. 30, n.8, p. 1968-1975, 2007.

BARAL, S. S.; DAS, S. N.; RATH, P.; CHAUDHURY, G. R. Chromium(VI) removal by calcined bauxite. Biochemical Engineering Journal, V. 34, p.69-75, 2007.

BARAÚNA, O. S. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BENETITO, S. E.; VALVERDE, L. F. M.; SOUSA, R. B.; REGUERA, F. M.; MARTINS, E. P.; FERREIRA, M. S.; POSTURA, N. M. R.; NUNES, P. P.; GONZALEZ, W. A. Aproveitamento de óleos vegetais como combustível. C & T: revista militar de ciência e tecnologia, v. 17, n. 3, p.15-25, 2000.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 75, n.9, p. 1167-1172, 1998.

BONOMI, A.; POÇO, J. G. R.; TRIELLI, M. A. Biocombustíveis – A solução brasileira para uma matriz energética sustentável. Revista Brasileira de Engenharia Química, Outubro, 2006.

BUARQUE, H. L. B. Predição de propriedades de gasolina a partir das suas composições. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

CAETANO, T. Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. Energy, v. 29, p. 2195–2211, 2004.

CARDOSO, L. C. Petróleo do poço ao posto. Rio de Janeiro, Qualitymark Editora Ltda, 2005.

CASTELLANELLI, M.; SOUZA, SAMUEL N. M., SILVA, S. L.; KAILER, E. K. Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinamométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.28, n.1, p.145-153, 2008.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br > Acessado em: 20 jan 2009.

CHANG, C.C.; WAN, S.W. China's motor fuels from tung oil. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, n.12, p.1543-1548, 1947.

CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em fritura. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.

DA ROCHA FILHO, G. N.; BRODZKI, D.; DJEGA-MARIADASSOU, G. Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, v.72, n. 4, p. 543–549, 1993.

DANDIK, L; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 57, p.81-92, 1998 .

DANDIK, L.; AKSOY, H. A.; ERDEM-SENATALAR, A. Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor. *Energy & Fuels*, n. 12, p. 1148-1152, 1998.

DÍAS, F. R. D.; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Química Nova*, Vol. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION – EIA- Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov> > Acessado em: 20 jan 2009.

FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; MARCINIUK, L. L.; CARDOSO, D. Simulação da reação de esterificação para obtenção do biodiesel. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2007. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>> Acessado em: 20 jan. 2009.

FERNANDES, C.; CATRINESCU, C.; CASTILHO, P.; RUSSO, P.A.; CARROTT, M.R.; BREEN C. Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite. Applied Catalysis A: General, n. 318, p. 108–120, 2007.

FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S. Produção e uso de biodiesel etílico na UEPG. Publicação da UEPG, Ciências. Exatas e Terra, Ponta Grossa, v.10, n. 2, p. 45-52, 2004.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal. Materials Research, v. 4, n. 3, p. 211-215, 2001.

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P.J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. J. Braz. Chem. Soc., v. 10, n. 6, p.469-477, 1999.

GERRA, S. R. Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

Glossário – ANP – Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp?strAlpha=C>> Acessado em: 07 mar. 2008.

GONÇALVES, M. A. G. V. Análise dos principais elementos ligados à oferta primária de alumínio. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 1996.

GTI - Grupo de Trabalho Interministerial. Relatório final do grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/relatoriofinal.pdf>>. Acessado em: 22 jan. 2009.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HEINEMANN, H.; WERT, R. W.; MCCARTER, W. S. W. Organic dehydration reactions using activated bauxite. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.41, n.12, p. 2928-2931, 1949.

HEINEMANN, H.; KRIEGER, K. A.; MCCARTER, W. S. W. Some physical properties of activated bauxite. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 38, n. 8, p. 839-842, 1946.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. *Química Tecnológica*, São Paulo, Pioneira Thomson Learning, 2004.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 6, p. 1150-1162, 1996.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology*, n. 51, p. 101-125, 1997.

JIN, T.; ZHANG, S.; LI, T. Transesterification of β -ketoesters with alcohols catalyzed by montmorillonite K-10. *Green Chemistry*, v. 4, n.1, p. 32-34, 2002.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAY, J. D. E; BAKHSHI, N. N. Studies on the catalytic conversion of canola oil to hydrocarbons: influence of hybrid catalysts and steam. *Energy & Fuel*, v.9, n.4, p. 599-609, 1995.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAYE, J., D.; IDEM, R. O.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C₂-C₄ olefin production and model reaction studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n.10, p. 3332-3346, 1996.

KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. V.; FROST, R. L. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. *Environmental Geology*, v. 47, n. 7, p.967-981, 2005.

KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporite, *Journal of Materials Science*, V. 37, p.1121-1129, 2002.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. J. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as tested in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. v. 34, n. 3, p. 383-387, 2001.

Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente – LIMA, 2002. Avaliação do PROCONVE- Programa de controle do ar por veículos automotores. Disponível em: < www.lima.coppe.ufrj.br > Acessado em: 07 jan. 2009.

LEI 11.097, de 13 de março de janeiro de 2005. Disponível em:<http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf> Acessado em: 22 jan. 2009.

LIMA, L. L. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos de mamona (*Ricinus communis* L.) e soja (*Glycine max*) obtidos por hidrólise. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C., RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. J. Anal. Appl. Pyrolysis, n.71, p. 987–996, 2004.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production A review. Bioresource Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Biodiesel – Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. Revista de Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, Edição n° 32, 2004.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. Bioresource Technology, n. 98, p. 2351-2368, 2007.

MARCHETTIA, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel, v. 86, n. 5, 2007.

MÁRTIRES, R. A. C. Informe O Mineral, Desenvolvimento e Economia Mineral. 1^o semestre de 2008, Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM.

Ministério de Minas e Energia – MME, Balanço Energético Nacional 2008. Disponível em: < www.mme.gov.br > Acessado em 07 jan. 2009.

Ministério de Minas e Energia – MME, Resenha Energética Brasileira 2008. Disponível em : <www.mme.gov.br> Acessado em: 07 jan. 2009.

MORAES, J. R. Manual dos óleos vegetais e suas propriedades energéticas. CNI-DAMPI, Rio de Janeiro, 1982.

NOUREDDINI, H; MEDIKONDURU V. Glycerolysis of fats and methyl esters. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 74, n.4, p. 419-425, 1997.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável. IVIG / COPPR / UFRJ. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/desenvolvimento-sustentavel.htm>> Acessado em: 22 jan. 2009.

OGASAWASA, T.; SANTOS, J. G. Síntese de TiO₂ na fase rutilo a baixas temperaturas. 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, Bahia, 2007.

ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). Biomass and Bioenergy, n. 26, p. 289 – 299, 2004.

Panorama Mineral Brasileiro. IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração - <<http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00001365.pdf>>, acessado em: 04 mar. 2008.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades – Parte I, Cerâmica, v.46, n.298, p.76-82, 2000.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Unigráfica gráfica editora Ltda-ME. Fortaleza – Brasil, 2003.

PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E.F.; SHIKIDA, P. F. A.; MELLO, F. T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: *quo vadis?*. Rev. Econ. Sociol. Rural, v.45, n. 3, p. 531-565, 2007.

PETROBRAS S/A. Disponível em:<www.petrobras.com.br>. Acessado em: 19 jan 2009.

PILUSKI, J. E. A.; HOTZA, D. Caracterização de bauxita ativada antes e depois da saturação com óleo mineral isolante. Química Nova, v. 31, n 5, p. 1165-1169, 2008.

PONDE, D. E.; DESHPANDE, V. H.; BULBULE, V. J.; SUDALAI, A.; GAJARE, A. S. Selective catalytic transesterification, transthiolesterification, and protection of carbonyl compounds over natural kaolinitic clay. Journal of Organic Chemistry, v. 63, n. 4, p.1058-1063, 1998.

QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A., K.; WILHELM, H. M. Biodiesel - um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, Edição n° 31, p. 28-37, 2003.

REDDY, B. R.; MISHRA, S. K.; BANERJEE, G. N. Kinetics of leaching of bauxite with hydrochloric acid. Hydrometallurgy, v. 51, p. 131 – 138, 1999.

REFAP S/A. Refinaria Alberto Pasqualini. Disponível em: <http://www.refap.com.br/produtos_gasolina.asp> Acessado em: 19 jan 2009.

RESOLUÇÃO ANP N°7, de 19/ 03/ 2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x=$nc=6637)> Acessado em: 20 jan. 2009.

RESOLUÇÃO ANP N°32, de 16/ 10/ 2007. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acessado em 10 jul. 2009.

REZENDE, M. J. C. Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders & Porous Solids – Principles, Methodology and Applications. San Diego: Academic Press, 1999.

SANG, O. Y.; TWAIQ, F.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. Energy Source, n. 25, v. 9, p. 859-869, 2003.

SANTOS, J. A.; PASSOS, A. C.; CARLO, C. C.; RAMIREZ, E. A.; DUTRA, F. S.; RANNA, J. A.; MATTOS, L. G.; MENICONI, V. M. M. Produtos Petrobras – Óleo Diesel. Guanabara Comunicação Ltda, 5ª ed., 2000.

SANTOS, J. A.; PASSOS, A. C.; CARLO, C. C.; RAMIREZ, E. A.; DUTRA, F. S.; RANNA, J. A.; MATTOS, L. G.; MENICONI, V. M. M. Produtos Petrobras – Gasolina Automotiva. Guanabara Comunicação Ltda, 4ª ed., 2000.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA, S. R. R. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. Química Nova, v. 21, n5, p. 560-563, 1998.

SANTOS, F. R. Estudo da influência das características físico-químicas de zeólitas no craqueamento do óleo de soja. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda, 2nd edição, Vol. 1, 1989.

SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras. São Paulo, Edgar Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo, Vol. 2, 1975.

SAKATSUME F.; SILVA, E. M. P.; Política brasileira de biocombustíveis. Agência brasileira de desenvolvimento industrial. Disponível em: <
http://www.fbds.org.br/Apresentacoes/7_Politica_Biocombust_E_Mirra.pdf.>
Acessado em: 08 jan. 2009.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. Journal of American Oil Chemical Society, v. 65, n. 11, p. 1781-1786, 1988.

SENSOZ, S.; ANGIN, D.; YORGUN, S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. Biomass and Bioenergy, v. 19, p. 271-279, 2000.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. Ciência Rural, vol. 38, n.3, p.843-851, 2008.

SILVA, E. P. Avaliação do biocombustível obtido pelo craqueamento termocatalítico de óleo de soja em reator de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

SILVA, L. R. D.; GARLA, L. C. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. Química Nova, v. 22, n. 2, p. 169-174, 1999.

SILVA, S. A. Adição de compostos oxigenados a motores do ciclo OTTO e DIESEL. Projeto final de curso. Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro. 1998.

SOLDI, R. L. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; C. O., .M. A. F. Alcoólise de óleos vegetais e gordura animal utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2006. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>> Acessado em: 20 jan. 2009.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides - based diesel fuels. renewable and sustainable. Energy Reviews, v. 4, p. 111-113, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. Química Nova, v. 30, n. 8, p.2068-2071, 2007

Sumário Mineral 2008. DPNM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/alu_minio.pdf>. Acessado em: 06-03-2008.

TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic conversion of Palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts. Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, n. 9, p. 3230-3237, 1999.

TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. Fuel Processing Technology, n. 84, p. 105-120, 2003.

TUMEN, F.; ALTUNDOGAN, H. S. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: The activation study. J. Chem. Technol. Biotechnol., n. 78, p. 824-833, 2003.

VIERA, P. S.; MOREIRA, A. C. S. D. O complexo soja e o mercado de energia no Brasil. FAEMG - Federação da Agricultura e Pecuária do Estado

de Minas Gerais. Disponível em: < <http://www.faemg.org.br> > Acessado em: 26 jan. 2009.

VIERA, A. P. A. Síntese de ésteres monoaquilícos de ácido palmítico utilizando lipase imobilizada e zeólitas. 13° Congresso Brasileiro de Catálise e 3° Congresso de Catálise do MERCOSUL. P.1-5. Uberlândia, Brasil, 2005.

VILLAR, L. R. S. Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita. Tese de Doutorado, PUC-Rio, 2002.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. L. Química Orgânica – Estrutura e função. Editora Bookman, 4ª Edição, 2004.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. *Energy & Fuel*, v. 9, n.6, p. 1090-1096, 1995.

WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Norcross, Micromeritics Instrument Corporation, p. 53-153, 1997.

WEISZ, P.B.; HAAG, W. O.; RODEWALD, P. G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. *Science*, v. 206, n. 5, p 57-58, 1979.

7. CURRICULUM VITAE

Cinara Machado Rodrigues do Prado, nascida em 12/01/1983, na cidade de Goiânia –GO, é Bacharel em Química pela Universidade Federal de Goiás, tendo adquirido o título em 2006.

Aluna de iniciação científica do CNPq como PVIC, no período de 2004 a 2005, orientada pelo Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, na área de atuação em Química Ambiental, desenvolvendo o trabalho de Ecotoxicologia da água do rio Meia Ponte através de bioensaio com *Danio rerio*, o qual foi apresentado na forma de pôster na 13ª Jornada Nacional de Iniciação Científica durante a 58ª Reunião Anual da SBPC. Além desse, foi co-autora do trabalho Avaliação ecotoxicológica de efluentes tratados provenientes de indústrias de Goiânia e da Universidade Federal de Goiás, e do trabalho Avaliação ecotoxicológica e físico-química do córrego Capim-Puba, os quais foram apresentados II Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da UFG – Conpeex.

Em 2007 foi admitido no Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Química da Universidade Federal de Goiás como bolsista Capes.

Em 2008, participou do Seminário de Pesquisa e Pós-graduação, apresentando oralmente parte do trabalho de mestrado, como parte das atividades do V CONPEEX.

Como fruto do trabalho de dissertação produziu, até o momento, 01 artigo científico submetido à publicação na revista Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.